



03500.017556

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:	)	
	:	Examiner: Unassigned
Yasuhiro NITO, et al.	)	
	:	Group Art Unit: 2861
Appln. No.: 10/661,969	)	
	:	
Filed: September 15, 2003	)	
	:	
For: REACTION SOLUTION, SET OF	)	February 3, 2004
REACTION SOLUTION AND INK,	:	
INKJET RECORDING APPARATUS	)	
AND IMAGE RECORDING METHOD :	:	

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT


Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed  
is a certified copy of the following Japanese application:

No. 2002-270743 filed September 17, 2002.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our Washington, D.C. office by telephone at (202) 530-1010. All correspondence should continue to be directed to our below-listed address.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
Attorney for Applicants  
Jean K. Dudek  
Registration No. 30,938

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200  
JKD\kkv

DC\_MAIN 156716v1

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    9 月 1 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 7 0 7 4 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 2 7 0 7 4 3 ]

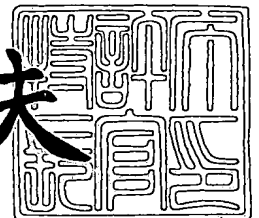
出      願      人                      キヤノン株式会社  
Applicant(s):

C-3500.017556  
Yasuhiro NITO, et al.  
Appln. 10/661,969  
Filed September 15, 2003  
BPU 2861

2 0 0 3 年 1 0 月    7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 4795022

【提出日】 平成14年 9月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09D 11/00  
B41J 02/01  
B41J 02/04  
B41M 05/00

【発明の名称】 反応液、反応液とインクとのセット及び画像記録方法

【請求項の数】 4

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 仁藤 康弘

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 赤坂 聡文

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 袴田 慎一

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 辻村 政史

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社  
社内

**【氏名】** 高田 陽一

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社  
社内

**【氏名】** 三品 伸也

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000001007

**【氏名又は名称】** キヤノン株式会社

**【代理人】**

**【識別番号】** 100077698

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 吉田 勝広

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100098707

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 近藤 利英子

**【手数料の表示】**

**【予納台帳番号】** 010135

**【納付金額】** 21,000円

**【提出物件の目録】**

**【物件名】** 明細書 1

**【物件名】** 図面 1

**【物件名】** 要約書 1

**【包括委任状番号】** 9703883

**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 反応液、反応液とインクとのセット及び画像記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 色材を溶解状態又は分散状態で含んでいるインクと共に画像記録に用いられる、該色材の溶解状態若しくは分散状態を不安定化させる反応液であって、多価金属イオン若しくは多価金属イオンとその塩とを含み、pHが2以上であり、且つpH変化に対する緩衝作用を有していることを特徴とする反応液。

【請求項 2】 前記反応液は、そのpHが、該反応液50mlに対して0.1規定の水酸化リチウム水溶液を1.0ml添加した際のpHと、水酸化リチウム水溶液を添加する前の反応液のpHとの差が1.0以内になるように調整されているものである請求項1に記載の反応液。

【請求項 3】 色材を溶解状態若しくは分散状態で含んでいるインクと、該インク中の色材の溶解状態若しくは分散状態を不安定化させる反応液と、を具備している、インクと反応液とのセットであって、該反応液が、請求項1又は2に記載の反応液であることを特徴とするセット。

【請求項 4】 記録媒体への画像記録方法であって、  
(i) 請求項3に記載のセットを構成しているインクをインクジェット法で該記録媒体に付与する工程と；  
(ii) 請求項3に記載のセットを構成している反応液を該記録媒体に付与する工程と、を有し、  
該工程(i)及び(ii)は、該インクと該反応液とが該記録媒体上で接するように行われるものであることを特徴とする画像記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、反応液、それとインクとのセット、及びそのセットを用いた画像記録方法に関し、特に、記録媒体に対して反応液とインクとを併用して印字を行う

場合に使用する反応液、反応液とインクとのセット及びそれを用いた画像記録方法に関するものである。

### 【0002】

#### 【従来の技術】

インクジェット記録方法として、通常のインクジェット用インクとは別に、画像を良好にせしめるための液体を用意し、該液体を記録インクの噴射に先立って記録媒体上に付着させて画像を形成する方法が、種々提案されている。例えば、塩基性ポリマーを有する液体を付着させた後、アニオン性染料を含有するインクを記録する方法や（特許文献1参照）、又、反応性化学種を含む第1の液体と、該反応性化学種と反応を起こす化合物を含む液体を記録媒体上で混合する記録方法（特許文献2参照）や、更には、1分子あたり2個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する液体を付着させた後、アニオン性染料を含有したインクを記録する方法（特許文献3参照）が提案されている。又、コハク酸等を含有した酸性液体を付着させた後、アニオン性染料を含有したインクを記録する方法（特許文献4参照）や、更には、染料を不溶化させる液体をインクの記録に先だって付与する方法（特許文献5及び特許文献6参照）が提案されている。

### 【0003】

しかしながら、上記した何れの方法も、記録媒体上に染料自体を折出させることによって、画像の滲みの抑制や、画像の耐水性を向上させようとするものであるが、前述した、異なる色調のカラーインク間のブリーディング抑制効果も不十分であり、又、折出した染料が記録紙上で不均一に分布し易いために、画質の均一感が低下することがあり、特に、記録媒体として普通紙を用いた場合等においては、パルプ繊維に対する被覆性が悪くなることから、この傾向が顕著に観察されることがある。

### 【0004】

一方、インクの色材として顔料を用いた系では、多色印刷物での滲みを軽減する目的で、顔料分散体を含むインクと、多価金属を含むインクとを組み合わせるインクセットが提案されている（特許文献7参照）が、この場合には、多価金属を含むインクとして、色材との相性、即ち、インクの安定性を考慮した多

価金属を用いる必要がある等の制約があり、十分な画像濃度が得られないといった別の問題があった。

【 0 0 0 5 】

このような問題を解決する方法として、多価金属イオンと、それに相溶性のよいバインダ成分を含む液体組成物を予め記録媒体に塗布した後、該液体組成物と反応性のあるインクを印字することで、画像の均一性や画像濃度の向上を達成させる記録方法が、種々提案されている（特許文献 8、特許文献 9、特許文献 1 0 参照）。

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】

特開昭 6 3 - 6 0 7 8 3 号公報

【特許文献 2】

特開昭 6 3 - 2 2 6 8 1 号公報

【特許文献 3】

特開昭 6 3 - 2 9 9 9 7 1 号公報

【特許文献 4】

特開昭 6 4 - 9 2 7 9 号公報

【特許文献 5】

特開昭 6 4 - 6 3 1 8 5 号公報

【特許文献 6】

特開昭 6 4 - 6 9 3 8 1 号公報

【特許文献 7】

特開平 9 - 1 1 8 8 5 0 号公報

【特許文献 8】

特公平 6 - 8 6 1 4 2 号公報

【特許文献 9】

特開平 9 - 2 0 7 4 2 4 号公報

【特許文献 1 0】

特開 2 0 0 0 - 9 4 8 2 5 公報



## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、インクと、該インクとの反応性を有している、多価金属イオンを含む反応液と、の組み合わせを用いた画像記録について鋭意検討した結果、記録媒体の裏側、若しくは裏側近傍への色材の到達（所謂、色材の裏抜け）のより一層の低減を図るためには、反応液のpHを高め、反応液とインクとの反応性を向上させることが好ましいとの結論を得ている。しかし、その一方で反応液は、常に安定した品位の画像を形成するうえで、インクとの反応性の経時的安定性が求められるところ、pHを例えば2未満に低下させたような場合には、反応液の組成によっては、反応液の長期保存時の安定性が低下し、インクとの反応性が変化してしまう場合があった。

## 【0008】

従って、本発明の目的は、記録媒体裏面への色材の裏抜けのより一層の低減と、インクとの安定した反応性の維持とを高いレベルで両立した反応液、反応液とインクとのセット、及びそれを用いた画像記録方法を提供することである。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的は、以下本発明によって達成される。即ち、本発明は、色材を溶解状態若しくは分散状態で含んでいるインクと共に画像記録に用いられる、該色材の溶解状態若しくは分散状態を不安定化させる反応液であって、多価金属イオン若しくは多価金属イオンとその塩とを含み、pHが2以上であり、且つpH変化に対する緩衝作用を有していることを特徴とするものである。その好ましい形態としては、上記構成において、更に、反応液のpH挙動が、反応液50mlに対して0.1規定の水酸化リチウム水溶液を1.0ml添加した際のpHと、水酸化リチウム水溶液を添加する前の反応液のpHとの差が1.0以内になるように調整されている反応液が挙げられる。

## 【0010】

又、本発明の別の実施形態は、色材を溶解状態若しくは分散状態で含んでいるインクと、該インク中の色材の溶解状態若しくは分散状態を不安定化させる反応

液と、を具備している、インクと反応液とのセットであって、該反応液が、上記に記載の反応液であることを特徴とするセット、更には、記録媒体への画像記録方法であって、(i) 上記に記載のセットを構成しているインクをインクジェット法で該記録媒体に付与する工程と；(ii) 上記に記載のセットを構成している反応液を該記録媒体に付与する工程と、を有し、該工程(i)及び(ii)は、該インクと該反応液とが該記録媒体上で接するように行われるものであることを特徴とする画像記録方法である。

### 【0011】

#### 【発明の実施の形態】

以下、好ましい実施の形態を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。

#### 〔反応液〕

本発明にかかる反応液は、色材を溶解状態若しくは分散状態で含んでいるインクと共に画像記録に用いられるものであって、該インク中の色材の溶解状態又は分散状態を不安定化させる機能を有するが、特に、その機能の実現手段として、色材の溶解状態若しくは分散状態を不安定化させる物質が含まれている態様の反応液である場合に、優れた効果が発揮される。本発明でいうインク中の色材の溶解状態又は分散状態の不安定化とは、インクと反応液が混ざりあった際に、当該混合物において、凝集やゲル化といった状態が引き起こされることを指す（以降「インクの不安定化」とも表現する場合がある）。インクを不安定化させるために、反応液中に含有させる物質の具体的なものとしては、例えば、多価金属イオン或いは多価金属イオンとその塩等が挙げられる。更に、本発明にかかる反応液は、これらの物質を含有させる等の方法でインクを不安定化させる機能が付与されているが、更に、pH2以上であり、またpH変化に対し緩衝作用を有している。ここで、pH変化に対する緩衝作用とは、例えば該反応液が、該インクと混合されたときに生じるpH変化に対する緩衝作用である。。以下、これらについて説明する。

### 【0012】

(反応液のpH変化に対する緩衝作用)

本発明者らの検討によれば、上記したようなインクを不安定化させるための物

質を含有する反応液は、通常、反応液の pH は、インクとの反応性や機器への影響を考慮して中性から酸性側に調整されているが、色材の裏抜けを考慮して、インクとの反応性を強化できるような多価金属イオンやその塩を含有させる成分によっては反応液の初期 pH が低いものや、時間の経過につれて pH の低下がみられ、反応液を長期保存しておくとも pH が低下してしまい、インクとの反応性が初期と変化してしまったり、更には反応液の長期保存時の安定性が損なわれることがある。より具体的には、中性から酸性域で調整されている反応液の pH が、保存によって 2 よりも低下してしまい、保存安定性が不十分になってしまうことがあった。更に、印字物の印字裏面への色材の裏抜けを低減する目的で、反応液中に多価金属イオンを含有させた場合でも、添加する物質によっては、多量使用しなければ、上記の効果が十分に発揮されない場合もあった。従って、上記した種々の理由で、これまでは、反応液に実際に含有させることのできる多価金属塩等の物質の種類は、限られているのが現状であった。

#### 【0013】

上記した現状に鑑み、本発明者らは、鋭意検討した結果、インクと混合させることで、凝集やゲル化を起こさせてインクを不安定化させる機能を有する物質が添加された反応液をインクと併用することで、より裏抜けの少ない、高品位の画像形成を可能とするという効果を最大限に高めつつ、反応液の保存安定性の向上を達成するためには、反応液の pH を好ましい状態に維持する必要があるとの結論に至った。より具体的には、上記の種々の問題を解決するためには、反応液に、pH 変化に対しての緩衝作用を持たせることが最適であることを知見して本発明に至った。

#### 【0014】

更に詳述するならば、反応液の pH が 2 ～ 7 の範囲、より好ましくは 3 ～ 6 の範囲に保持されるようにすれば、上記した効果が得られることがわかった。即ち、この範囲内であれば、インクとの反応性を十分に確保でき、色材の裏抜けを有効に抑制することができ、また反応液の長期保存安定性も維持することができる。

#### 【0015】

反応液に pH 変化に対する緩衝作用を発現させるためには、これまでに知られている公知の物質をいずれも用いることができる。具体的には、例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム等の酢酸塩、りん酸水素塩、炭酸水素塩、或いは、フタル酸水素ナトリウム、フタル酸水素カリウム等の多価カルボン酸の水素塩を用いることができる。更に、多価カルボン酸の具体例としては、フタル酸以外にも、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、フマル酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、ピロメリット酸、トリメリット酸等が挙げられる。これ以外でも、添加することによって、反応液の pH を、上記した好ましい pH の範囲内に保つことが可能な物質であれば、従来公知の、pH に対して緩衝作用を発現させる化合物は、何れも本発明に用いることができる。

#### 【0016】

(多価金属イオン及びその塩)

本発明にかかる反応液に用いることのできる多価金属イオンとしては、具体的には、例えば、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、及び  $\text{Ba}^{2+}$  等の二価の金属イオンや、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、及び  $\text{Y}^{3+}$  等の三価の金属イオンが挙げられるがこれに限定されるものではない。又、その塩とは、上記に挙げたような多価金属イオンと、これらのイオンに結合する陰イオンとから構成される金属塩のことであるが、水に可溶なものであることを要する。塩を形成するための陰イオンとしては、例えば、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、及び  $\text{HCOO}^-$  等が挙げられるが、これに限定されるものではない。そして本発明に係る反応液は、これらの多価金属イオンや、その塩として前記したように、材料によっては、インク中の色材との反応性が高く、インクを速やかに不安定化できる物質であるものの、反応液の pH を経時的に著しく低下させてしまうもの、即ち、内的 pH 変化を生じさせてしまうものがある。しかし、本発明にかかる反応液の構成によれば、かかる内的 pH 変化を生じることがないため、反応液に含有させる多価金属イオンについて、選択の幅を広げることが可能となる。この結果、より高濃度で高発色性を達成した画像を得ることができる。

## 【0017】

本発明にかかる反応液を構成する前記したような多価金属イオンの含有量は、本発明にかかる効果を考慮すると、反応液の全量に対して、質量基準で、0.01～20%とすることが好ましい。何故ならば、先ず、インクを不安定化させる機能を十分に発揮し得るものとするためには、反応液に対して0.01%以上の多価金属イオンを含有させることが好ましい。一方、反応液が、前記した好ましい範囲内のpHを保持している状態において、反応液中に多価金属塩を20%を超えて含有させることは可能であるが、その分、pHに対する緩衝作用を持つ物質も多く入れる必要が生じてくること、更には、これよりも多く入れたとしても、インクを不安定化させる機能の著しい増大は望めないこと等の理由で、あまり好ましくない。

## 【0018】

以上のような構成を有する本発明の反応液は、画像を形成する際にインクと併用されるので、画像への影響を考慮すると可視域に吸収を示さない無色のものであることが好ましい。しかし、必ずしもこれに限定されるものではなく、可視域に吸収を示すものであっても、実際の画像に影響を与えない程度であれば、可視域に吸収を示す淡色ものであってもかまわない。

## 【0019】

(反応液のその他の成分)

又、本発明の反応液は、上記した成分以外に、下記に挙げる成分を含有させることができる。

<高分子化合物>

本発明の反応液中には、更に高分子化合物を含有させることができ、かかる構成によって得られる記録物の擦過性を向上させることができる。本発明者らの検討によれば、特に、反応液中に高分子化合物を含有させた場合に、先に述べた反応液のpH変化が、該高分子化合物を添加しない場合と比較して大きくなる場合があることがわかった。従って、反応液に高分子化合物を含有させた構成とする場合には、上記したpHの緩衝作用を付加しておくことが極めて有効な手段となる。即ち、本発明を特徴づける反応液に対してpHの緩衝作用を付加することは

、反応液中に、インクを不安定化させる機能を付与する目的で、単に、多価金属イオン等の物質を含有させただけの構成の場合に適用するよりも、むしろ、記録画像の堅牢性を高める目的で、多価金属イオン等の物質に加えて高分子化合物が添加されている構成の反応液に適応した場合の方が、より顕著な効果が得られるため、より好ましいと考えている。

#### 【0020】

本発明の反応液に使用する高分子化合物としては、インク中の色材等の成分と、反応液中の多価金属イオン等との反応に直接関与しない、ノニオン性の水溶性高分子であることが好ましい。具体的には、例えば、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の水溶性セルロース、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。例えば、画像を形成する場合に、インク及び反応液が、それぞれの基本性能を維持できる範囲で、これらのノニオン性高分子に、アニオンユニット若しくはカチオンユニットを加えた高分子化合物を用いても構わない。更に、上述した高分子化合物は、水溶性であれば申し分ないが、ラテックスやエマルジョンのような分散体であってもかまわない。

#### 【0021】

上記に挙げたような高分子化合物の好ましい添加量は、反応液全量に対して、質量基準で、0.01～20%とすることが好ましい。即ち、0.01%以上であれば、画像を形成した場合における、インクの耐擦過性や定着性の向上に効果を発揮する。又、上記の範囲内では、反応液の粘度が高くなりすぎることも無い。

#### 【0022】

##### <水性媒体>

本発明の反応液は、上記した成分を水性媒体に溶解或いは分散してなるが、通常は、水、或いは水と水溶性有機溶剤との混合溶媒が使用される。水溶性有機溶剤としては、反応液の乾燥防止効果を有するものが特に好ましい。具体的には、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソ

プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等の炭素数1～4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の低級アルキルエーテルアセテート；グリセリン；エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン等の多価アルコール；*N*-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。上記のごとき水溶性有機溶剤は、単独でも或いは混合物としても使用することができる。又、水としては脱イオン水を使用することが望ましい。

#### 【0023】

反応液中に含有される水溶性有機溶剤の含有量は特に限定されないが、反応液全量に対して、質量基準で、3～70%の範囲が好適である。又、反応液に含有される水の含有量は、反応液全重に対して、質量基準で、25～95%の範囲が好適である。

#### 【0024】

又、本発明の反応液は、上記の成分のほかに、更に必要に応じて、所望の物性値を持たせるために、界面活性剤、消泡材、防黴剤及び防腐剤等を適宜に添加することができる。

#### 【0025】

この際に添加することのできる界面活性剤としては、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン

酸塩類等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、アセチレンアルコール、アセチレングリコール等の非イオン性界面活性剤があり、これらの1種又は、2種以上を適宜選択して使用できる。その使用量は、含有させる高分子化合物等によっても異なるが、インク全量に対して、質量基準で、0.01～10%が望ましい。この際、反応液の表面張力が、20 dyne/cm以上になるように界面活性剤の添加量を決定することが好ましい。なぜなら、反応液の表面張力がこれよりも小さい値を示す場合には、インクジェット用とした場合に、ノズル先端のぬれによる印字よれ（液滴の着弾点のズレ）等、好ましくない事態を引き起こすからである。

#### 【0026】

##### [インク]

上記したような構成を有する本発明の反応液は、少なくとも一種類のインクとともに画像を形成する際に用いられるが、特に、色材がイオン性基によって水性媒体に分散又は溶解させられているインクと組み合わせて記録に用いることで、インクジェット記録画像を形成した場合に、先に述べた好ましい効果が得られる。本発明で好適に使用することのできるインクとしては、色材として、顔料（マイクロカプセル化顔料、更には着色樹脂等も本願中では顔料の範疇とする）を用いた顔料インクが挙げられる。特に、本発明の反応液は、顔料がイオン性基によって水性媒体に安定に分散してなる顔料インクと組み合わせて画像形成に用いた場合に、記録媒体上で色材凝集物を形成して高品質の画像形成を可能にする。従って、本発明で使用する顔料インクを構成する色材としては、アニオン性基が表面に化学的に結合されている顔料、更には、色材として顔料を含み、且つアニオン性分散剤を含んでいる態様等、が挙げられる。以下、インクを構成する、顔料及び水性媒体等の成分について詳述する。

#### 【0027】

##### (顔料)

本発明で用いることのできる顔料としては、例えば、カーボンブラックや有機顔料等が挙げられる。



### ＜カーボンブラック＞

カーボンブラックとしては、例えば、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック顔料で、例えば、レイヴァン (Raven) 7000、レイヴァン 5750、レイヴァン 5250、レイヴァン 5000、レイヴァン 3500、レイヴァン 2000、レイヴァン 1500、レイヴァン 1250、レイヴァン 1200、レイヴァン 1190 ULTRA-II、レイヴァン 1170、レイヴァン 1255 (以上コロムビア社製)、ブラックパールズ (Black Pearls) L、リーガル (Regal) 400R、リーガル 330R、リーガル 660R、モウグル (Mogul) L、モナク (Monarch) 700、モナク 800、モナク 880、モナク 900、モナク 1000、モナク 1100、モナク 1300、モナク 1400、ヴァルカン (Valcan) XC-72R (以上キャボット社製)、カラーブラック (Color Black) FW1、カラーブラック FW2、カラーブラック FW2V、カラーブラック FW18、カラーブラック FW200、カラーブラック S150、カラーブラック S160、カラーブラック S170、プリンテックス (Printex) 35、プリンテックス U、プリンテックス V、プリンテックス 140U、プリンテックス 140V、スペシャルブラック (Special Black) 6、スペシャルブラック 5、スペシャルブラック 4A、スペシャルブラック 4 (以上デグッサ社製)、No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100 (以上三菱化学社製) 等を使用することができる。しかし、これらに限定されるものではなく、従来公知のカーボンブラックを使用することが可能である。又、マグネタイト、フェライト等の磁性体微粒子やチタンブラック等を黒色顔料として用いてもよい。

### 【0028】

### ＜有機顔料＞

有機顔料としては、例えば、トルイジンレッド、トルイジンマルーン、ハンザエロー、ベンジジンエロー、ピラズロンレッド等の不溶性アゾ顔料、リトールレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット、パーマネントレッド 2B 等の

溶性アゾ顔料、アリザリン、インダントロン、チオインジゴマルーン等の建築染料からの誘導体、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系顔料、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタ等のキナクリドン系顔料、ペリレンレッド、ペリレンスカーレット等のペリレン系顔料、イソインドリノンエロー、イソインドリノンオレンジ等のイソインドリノン系顔料、ベンズイミダゾロンエロー、ベンズイミダゾロンオレンジ、ベンズイミダゾロンレッド等のイミダゾロン系顔料、ピランスロンレッド、ピランスロンオレンジ等のピランスロン系顔料、インジゴ系顔料、縮合アゾ系顔料、チオインジゴ系顔料、フラバンスロンエロー、アシルアミドエロー、キノフタロンエロー、ニッケルアゾエロー、銅アゾメチンエロー、ペリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアンスラキノニルレッド、ジオキサジンバイオレット等、その他の顔料が例示できる。

#### 【0029】

又、有機顔料をカラーインデックス（C. I.）ナンバーにて示すと、C. I. ピグメントエロー12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、109、110、117、120、125、137、138、147、148、151、153、154、166、168、C. I. ピグメントオレンジ16、36、43、51、55、59、61、C. I. ピグメントレッド9、48、49、52、53、57、97、122、123、149、168、175、176、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、238、240、C. I. ピグメントバイオレット19、23、29、30、37、40、50、C. I. ピグメントブルー15、15：3、15：1、15：4、15：6、22、60、64、C. I. ピグメントグリーン7、36、C. I. ピグメントブラウン23、25、26等が例示できる。勿論、上記以外でも従来公知の有機顔料が使用可能である。

#### 【0030】

##### <分散剤>

上記したカーボンブラックや有機顔料を用いる場合には分散剤を併用することが好ましい。分散剤としては、アニオン性基の作用によって上記の顔料を水性媒体に安定に分散させることのできるものが好適である。分散剤の具体例は、例え

ば、スチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーアクリル酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレンーメタクリル酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーマレイン酸ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレンーアクリル酸共重合体、ビニルナフタレンーマレイン酸共重合体、スチレンー無水マレイン酸ーマレイン酸ハーフエステル共重合体或いはこれらの塩等が含まれる。又、これらの分散剤は、重量平均分子量が1,000～30,000の範囲のものが好ましく、特には3,000～15,000の範囲のものが好ましい。

### 【0031】

#### <自己分散型顔料>

本発明では、色材として、顔料表面にイオン性基（アニオン性基）を結合させることによって得られる、分散剤を使用することなく水性媒体に分散する顔料、所謂、自己分散型顔料を用いることもできる。このような顔料の一例として、例えば、自己分散型カーボンブラックを挙げることができる。自己分散型カーボンブラックとしては、例えば、アニオン性基がカーボンブラック表面に結合したものの（アニオン性CB）が挙げられる。以下、カーボンブラックを例にとって説明する。

### 【0032】

#### <アニオン性CB>

アニオン性カーボンブラックとしては、カーボンブラックの表面に、例えば、 $-COO(M2)$ 、 $-SO_3(M2)$ 、 $-PO_3H(M2)$ 、 $-PO_3(M2)_2$ から選ばれる少なくとも1つのアニオン性基を結合させたものが挙げられる。上記式中、M2は、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わす。

### 【0033】

これらの中でも特に、 $-COO(M2)$ や $-SO_3(M2)$ をカーボンブラック表面に結合してアニオン性に帯電せしめたカーボンブラックは、インク中の分散性が良好なため、本発明に特に好適に用い得る。ところで、上記親水性基中「

M2」]として表したもののうち、アルカリ金属の具体例としては、例えば、Li、Na、K、Rb及びCs等が挙げられる。又、有機アンモニウムの具体例としては、例えば、メチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、メタノールアンモニウム、ジメタノールアンモニウム、トリメタノールアンモニウム等が挙げられる。

#### 【0034】

これらの「M2」を、アンモニウム或いは有機アンモニウムとした自己分散型カーボンブラックを含むインクを用いた場合には、記録画像の耐水性をより向上させることができ、この点において特に好適である。これは当該インクが記録媒体上に付与されると、アンモニウムが分解し、アンモニアが蒸発する影響によるものと考えられる。ここで「M2」をアンモニウムとした自己分散型カーボンブラックとしては、例えば、「M2」がアルカリ金属である自己分散型カーボンブラックをイオン交換法を用いて「M2」をアンモニウムに置換する方法や、酸を加えてH型とした後に水酸化アンモニウムを添加して「M2」をアンモニウムにする方法等によって得ることができる。

#### 【0035】

アニオン性に帯電している自己分散型カーボンブラックの製造方法としては、例えば、カーボンブラックを次亜塩素酸ソーダで酸化処理する方法が挙げられる。例えば、この方法によってカーボンブラック表面に-COONa基を化学結合させることができる。

#### 【0036】

ところで、上記したような種々の親水性基は、カーボンブラックの表面に直接結合させてもよい。或いは他の原子団をカーボンブラック表面と該親水性基との間に介在させ、該親水性基をカーボンブラック表面に間接的に結合させてもよい。ここで他の原子団の具体例としては、例えば、炭素原子数1～12の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、置換若しくは未置換のフェニレン基、置換若しくは未置換のナフチレン基が挙げられる。ここで、フェニレン基及びナフチレン基の置換基としては、例えば、炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基

が挙げられる。又、他の原子団と親水性基の組合わせの具体例としては、例えば、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{COO}(\text{M}2)$ 、 $-\text{Ph}-\text{SO}_3(\text{M}2)$ 、 $-\text{Ph}-\text{COO}(\text{M}2)$ 等（但し、Phはフェニル基を表す）が挙げられる。

#### 【0037】

本発明においては、上記した自己分散型カーボンブラックの中から2種若しくはそれ以上を適宜選択して、インクの色材に用いてもよい。又、インク中の自己分散型カーボンブラックの添加量としては、インク全量に対して、質量基準で、0.1～15%、特に1～10%の範囲とすることが好ましい。この範囲とすることで、自己分散型カーボンブラックは、インク中に含有された場合に、十分な分散状態を維持することができる。更に、インクの色調の調製等を目的として、自己分散型カーボンブラックに加えて染料を色材として添加してもよい。

#### 【0038】

##### <着色微粒子／マイクロカプセル化顔料>

色材として上記したものの他に、ポリマー等でマイクロカプセル化した顔料や樹脂粒子の周囲を色材で被覆した着色微粒子等も用いることができる。マイクロカプセルに関しては、本来的に水性媒体に対する分散性を有するが、分散安定性を高めるために上記したような分散剤を更にインク中に共存させてもよい。又、着色微粒子を色材として用いる場合には、上記したアニオン系分散剤等を用いることが好ましい。

#### 【0039】

##### (水性媒体)

上記したような顔料を分散させる水性媒体は、特に限定されるものでなく、反応液に用いる水性媒体として前記したものと同様のものを用いることができる。又、該カラーインクをインクジェット法（例えば、バブルジェット（登録商標）法等）で記録媒体に付着せしめる場合には、前述したように優れたインクジェット吐出特性を有するようにインク所望の粘度、表面張力を有するように調製することが好ましい。本発明で使用するインクに用いられる水性媒体の例としては、例えば水、或いは水と水溶性有機溶剤との混合溶媒が挙げられる。水溶性有機溶媒としては、インクの乾燥防止効果を有するものが特に好ましい。

## 【0040】

具体的には、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等の炭素数1～4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の低級アルキルエーテルアセテート；グリセリン；エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン等の多価アルコール；*N*-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。上記のごとき水溶性有機溶剤は、単独でも或いは混合物としても使用することができる。又、水としては脱イオン水を使用することが望ましい。

## 【0041】

本発明で使用するインク中に含有される水溶性有機溶剤の含有量は特に限定されないが、インク全量に対して、質量基準で、好ましくは3～50%の範囲が好適である。又、インクに含有される水の含有量は、インク全量に対して、質量基準で、50～95%の範囲とすることが好ましい。更に、上記の成分のほかに、必要に応じて保湿剤を添加することは勿論、所望の物性値を持つインクとするために、界面活性剤、消泡剤、防腐剤、防黴剤等を添加しても構わない。

## 【0042】

[インクセット]

上記で説明したインクと、前記で説明した反応液とを組み合わせる本発明のインクセットを構成する場合のインクの色味は特に限定されず、例えば、イエロー、マゼンタ、シアン、レッド、グリーン、ブルー及びブラックから選ばれる1つの色調を示すインクとすればよい。具体的には、所望の色調のインクとなるように適宜前記した色材の中から選択して用いることができる。又、反応液と組み合わせるインクは、1種類に限定されるものでなく、異なる色のインクを2つ以上組み合わせる多色画像の形成に適したインクセットとした態様がより好ましい。各インク中の色材の含有量は、インクジェット記録に用いた場合に優れたインクジェット吐出特性を備え、又、所望の色調や濃度を有するように適時選択すればよい。目安としては、例えば、インク全質量に対して、質量基準で、1～50%の範囲が好ましい。尚、この場合は、2つ以上のインクのうち、少なくとも1つのインクが反応液と反応する形態であればよい。

#### 【0043】

例えば、水性媒体に色材がイオン性基の作用によって分散させられているインクであれば、他のインクが染料を色材として含むインクとしてもよく、勿論、全てのインクを水性媒体に色材がイオン性基の作用によって分散させられているインクとしてもよい。このような構成を有する本発明のインクセットを用いれば、多色画像をインクジェット装置で形成する場合に問題とされる異なる色調のインクが記録媒体上で隣接して付与されたときのブリーディングを抑えることができる。より具体的には、インクジェット多色画像において問題とされるブリーディングは、黒色インクと他のカラーインク（例えば、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク、レッドインク、グリーンインク及びブルーインクから選ばれる少なくとも1つのインク）との間が特に顕著になり易い。このため、本発明の反応液によって不安定化させるインクとして、例えば、水性媒体にイオン性基の作用によって顔料を分散させた黒色インクを組み合わせることが好ましい。そして他のカラーインクについては、染料を水性媒体に溶解したインクであってもよい。勿論、他の全てのインクを、上記の黒色インクと同様に、色材をイオン性基の作用によって水性媒体に分散させたインクとして、本発明の反応液によって不安定化される性質のものとしてもよい。

## 【0 0 4 4】

## 〔記録方法〕

本発明の反応液は、該反応液によって不安定化するインクと組み合わせられて画像形成に用いられるが、その際の記録方法としては、少なくともインクによる記録をインクジェット記録方式で行なう記録方法が好適である。より具体的には、

(i) インクを記録媒体にインクジェット方式で付与する工程；及び(ii) 反応液を記録媒体の少なくともインクが付与される領域に付与する工程、を有する記録方法を採用することで、本発明の反応液によってインクが記録媒体上で凝集或いはゲル化し、特に、カラーブリードを生じることのない、更には、印字裏面への色材の裏抜けが低減した、高濃度で高発色の高品位画像を安定して得ることが可能となる。即ち、本発明の反応液は、経時変化が抑制され、保存した場合においても反応液のインクとの反応性に大きな変化を生じることがなく、又、機器部材との接液性についても何ら問題がない保存性に優れたものであるため、上記したような高品位の画像を安定して得ることが可能となる。

## 【0 0 4 5】

この場合に、本発明の反応液の記録媒体への付与方法については、インクと同様にインクジェット記録方式を用いることが好ましいが、これに限定されるものではない。例えば、本発明の反応液をローラ等で予め記録媒体全体に付与してもよい。尚、このようなインクセットによって、高濃度及び高発色の印字品位に優れた画像が形成できる理由は、定かではないが、例えば、反応液とインクをインクジェット法によって紙面上に飛翔させ、両者を付着させた場合に、インク中では安定し存在していた顔料等が、紙面に付着された際に反応液によって不安定化され、急速に凝集或いはゲル化することで、紙面上の着弾位置に顔料が残存するためと考えられる。

## 【0 0 4 6】

本発明にかかるインクジェット記録方法で、本発明のインクセットを構成するインクと反応液のいずれもを記録媒体上に付与する場合の、記録媒体上へ付与する順序は、下記に挙げる方法等、様々な記録方法が考えられるが、いずれであってもよく、適宜選択すればよい。a：反応液を印字した後にインクを印字する。



b：インクを印字した後に反応液を印字する。

c：インクを印字した後に反応液を印字させ更にインクを印字させる。

d：反応液を印字した後にインクを印字させ更に反応液を印字させる。

本発明の目的を鑑みれば、反応液を、インクに先だって記録媒体に記録する工程を少なくとも含む a) 又は d) が好ましい。

#### 【0047】

これまでの発明者らの検討によれば、以下のように考えられる。a) 又は d) の記録方法では、先ず、反応液 91 が記録媒体 25 に付与され (図 1 (a) 参照)、次いで、反応液が付与された部位にインク 92 が付与される (図 1 (b) 参照)。そのためインク中に分散されている顔料は、記録媒体 25 に付与された直後から記録媒体表面に存在する反応液によって不安定化され、この結果、インク中の顔料をより多く記録媒体 25 の表面に留めることが可能となり、特に、輪郭部の不明瞭性が改善され、しかもカラーブリードを生じることがなく、更には、印字裏面への色材の裏抜けが低減した高品位の画像の形成が達成できたものと考えられる。

#### 【0048】

又、上記反応液とインクとのインクセットを複数、若しくは上記反応液とインクとのインクセットと、他のインクを組み合わせることによってカラー画像の形成に好適に用い得るインクセットを提供することができる。そして、このようなインクセットを用いて、例えば、本発明の反応液とブラックインクとの組み合わせからなる本発明のインクセットを用いて、黒色画像部、及びこれとカラー画像部とが隣接するような記録を行った場合に、ブリーディングの発生を極めて有効に抑えることができる。

#### 【0049】

(インク特性；インクジェット吐出特性、記録媒体への浸透性について)

本発明にかかるインクセットは、インクジェット記録用として特に好適である。インクジェット記録方法としては、インクに力学的エネルギーを作用させ、液滴を吐出する記録方法、及びインクに熱エネルギーを加えてインクの発泡により液滴を吐出する記録方法があり、それらの記録方法に本発明の反応液及びインク

は特に好適である。ところで、上記した本発明にかかる構成の反応液及びインクは、インクジェットヘッドから吐出可能である特性のものとすることが好ましい。インクジェットヘッドからの吐出性という観点からは、これらの液体の特性を、例えば、その粘度を  $1 \sim 15 \text{ c p s}$ 、表面張力を  $25 \text{ mN/m}$  ( $\text{d y n e} / \text{c m}$ ) 以上、特には、粘度を  $1 \sim 5 \text{ c p s}$ 、表面張力を  $25 \sim 50 \text{ mN/m}$  ( $\text{d y n e} / \text{c m}$ ) とすることが好ましい。更に、本発明の反応液は、紙面等の記録媒体上で、特定のインクのみと反応させる必要があるため、特定のインクによる記録部とは別の箇所に反応液が滲まないように、反応液の表面張力を、インクジェットヘッドから吐出可能な範囲内で、且つ、反応液によって不安定化させる対象となるインクのそれよりも大きくすることが好ましい。

#### 【0050】

(インクジェット記録方法)

次に、本発明の反応液、及びこれと組み合わせてセットとするインクを好適に用い得るインクジェット記録方法について説明する。図2は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図3は、図2のA-B線での切断面図である。ヘッド13は、インクを通す流路(ノズル)14を有するガラス、セラミック、シリコン又はプラスチック板等と、発熱素子基板15とを接着して得られる。発熱素子基板15は、酸化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン等で形成される保護層16、アルミニウム、金、アルミニウム-銅合金等で形成される電極17-1、17-2、 $\text{H f B}_2$ 、 $\text{T a N}$ 、 $\text{T a A l}$ 等の高融点材料から形成される発熱抵抗体層18、熱酸化シリコン、酸化アルミニウム等で形成される蓄熱層19、及びシリコン、アルミニウム、窒化アルミニウム等の放熱性の良い材料で形成される基板20より成り立っている。

#### 【0051】

上記ヘッドの電極17-1及び17-2にパルス状の電気信号が印加されると、発熱素子基板15のnで示される領域が急速に発熱し、この表面に接しているインクに気泡が発生し、その発生する圧力でメニスカス23が突出し、インクがヘッドのノズル14を通して吐出し、吐出オリフィス22よりインク小滴24となり、記録媒体25に向かって飛翔する。

**【0052】**

図4には、図2に示したヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。このマルチヘッドはマルチノズル26を有するガラス板27と、図2に説明したものと同じような発熱ヘッド28を接着して作られている。

**【0053】**

(インクジェット記録装置)

図5に、このヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。図5において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持固定されており、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッド65による記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。

**【0054】**

62は記録ヘッド65の突出口面のキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配置され、記録ヘッド65の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に、63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード61、キャップ62及びインク吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及びインク吸収体63によって吐出口面の水分、塵埃等の除去が行われる。又、キャップを介して不図示のポンプによって記録ヘッドの各インク、更には、反応液の吐出口の位置しているインク等を吸引して、記録ヘッド本来のインク、或いはインク及び反応液の本来の吐出性能を回復させる回復系ユニットを構成している。

**【0055】**

65は、吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する記録媒体にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモーター68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによりキャリッジ66

はガイド軸 6 7 に沿った移動が可能となり、記録ヘッド 6 5 による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。5 1 は記録媒体を挿入するための紙給部、5 2 は不図示のモーターにより駆動される紙送りローラーである。

#### 【0 0 5 6】

これらの構成により記録ヘッドの 6 5 吐出口面と対向する位置へ記録媒体が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラー 5 3 を配した排紙部へ排紙される。以上の構成において記録ヘッド 6 5 が記録終了してホームポジションへ戻る際、吐出回復部 6 4 のキャップ 6 2 は記録ヘッド 6 5 の移動経路から退避しているが、ブレード 6 1 は移動経路中に突出している。その結果、記録ヘッド 6 5 の吐出口がワイピングされる。尚、キャップ 6 2 が記録ヘッド 6 5 の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ 6 2 は記録ヘッドの移動経路中に突出するように移動する。記録ヘッド 6 5 がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ 6 2 及びブレード 6 1 は上記したワイピングの時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド 6 5 の吐出口面はワイピングされる。

#### 【0 0 5 7】

上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

#### 【0 0 5 8】

(インクカートリッジ)

図 6 は、記録ヘッドにインク若しくは反応液を供給する部材、例えば、チューブを介して供給されるインク若しくは反応液を収容したカートリッジ 4 5 の一例を示す図である。ここで 4 0 は供給用のインク又は反応液を収納した収容部、例えば、袋であり、その先端にはゴム製の栓 4 2 が設けられている。この栓 4 2 に針（不図示）を挿入することにより、袋 4 0 中のインク又は反応液をヘッドに供給可能にする。4 4 は廃インク又は廃反応液を受容する吸収体である。収容部 4 0 としてはインク又は反応液との接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで

形成されているものが好ましい。このようなカートリッジは、例えば、図 7 に示したように、インク又は反応液を吐出せしめる記録ヘッド 901 に着脱可能に構成されてなるとともに、該カートリッジ 45 を記録ヘッドに装着した状態ではインク又は反応液が記録ヘッド 901 に供給されるように構成されている。

#### 【0059】

又、本発明にかかるカートリッジの他の態様として、反応液とインクとを各々個別に収容した 2 つの収容部を有し、インク及び反応液を吐出させるためのヘッドに対して着脱可能に構成され、且つインク及び反応液が該記録ヘッドに供給可能に構成されているカートリッジを挙げることができる。

#### 【0060】

図 8 は、そのようなカートリッジ 1001 の一例を示すものであり、1003 は反応液の収容部、1005 がインクの収容部である。該カートリッジは、図 9 に示すように、インク及び反応液の各々を吐出せしめる記録ヘッド 1101 に着脱可能に構成されてなると共に、該カートリッジ 1001 を記録ヘッド 1101 に装着した状態では、反応液及びインクが記録ヘッド 1101 に供給されるように構成されているものである。

#### 【0061】

又、本発明のインクセットは、図 8 に示したように、反応液とインクとが物理的に一体化されているものばかりでなく、例えば、図 10 に示すように、反応液を収容したカートリッジ 1201 とインクを収容したカートリッジ 1203 とを反応液及びインクの各々を吐出させる共通の記録ヘッド 1205 に装着し、反応液及びインクとを用いてインクジェット画像の記録を行なうことができるように構成されているものでもよい。

#### 【0062】

(記録ユニット)

本発明で使用されるインクジェット装置としては、上述のようにヘッドとカートリッジとが別体となったものに限らず、図 11 に示すような、それらが一体になったものにも好適に用いられる。図 11 において、70 は記録ユニットであり、この中にはインク又は反応液を収容した収容部である。例えば、インクを収容

する場合には、インク吸収体を収納し、かかるインク吸収体中のインクが複数オリフィスを有するヘッド部 71 からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としてはポリウレタンを用いることが本発明にとって好ましい。

#### 【0063】

又、吸収体を用いず、収容部が内部にバネ等を仕込んだ袋であるような構造でもよい。72 はカートリッジ内部を大気に連通させるための大気連通口である。この記録ユニット 70 は図 5 に示す記録ヘッド 65 に換えて用いられるものであって、キャリッジ 66 に対して着脱自在になっている。

#### 【0064】

更に、本発明にかかる記録ユニットの他の実施態様として、本発明の反応液と、イエロー、マゼンタ、シアン、レッド、グリーン、ブルー及びブラックの色相を有する該カラーインクから選ばれる少なくとも 1 つのインクとを、1 個のインクタンク内の各々のインク収納部に収納し、且つ各々のインクを吐出させるための記録ヘッドを一体的に備えた記録ユニット、具体的には、例えば、図 12 に示すように、反応液を収容部 1301L に、該反応液によって不安定化される黒インクを収納部 1301Bk に、又、イエロー、シアン及びマゼンタのカラーインクを各々カラーインク収納部 1301Y、1301C 及び 1301M に収納し、更に、反応液と他の 4 つの色調の異なるインクを各々個別に吐出させることができるようにインク流路を分けて構成した記録ヘッド 1303 を備えているような記録ユニット 1301 が挙げられる。

#### 【0065】

次に、第二の力学的エネルギーを利用したインクジェット記録装置の形態として、複数のノズルを有するノズル形成基板と、ノズルに対向して配置される圧電材料と導電材料からなる圧力発生素子と、この圧力発生素子の周囲を満たすインクを備え、印加電圧により圧力発生素子を変位させ、インクの小液滴をノズルから吐出させるオンデマンドインクジェット記録ヘッドを挙げることができる。その記録装置の主要部である記録ヘッドの構成例を図 13 に示す。

#### 【0066】

ヘッドは、インク室（不図示）に連通したインク流路 80 と、所望の体積のインク滴を吐出するためのオリフィスプレート 81 と、インクに直接圧力を作用させる振動板 82 と、この振動板 82 に接合され、電気信号により変位する圧電素子 83 と、オリフィスプレート 81、振動板等を指示固定するための基板 84 とから構成されている。

#### 【0067】

図 13 において、インク流路 80 は、感光性樹脂等で形成され、オリフィスプレート 81 は、ステンレス、ニッケル等の金属を電鍍やプレス加工による穴あけ等により吐出口 85 が形成され、振動板 82 はステンレス、ニッケル、チタン等の金属フィルム及び高弾性樹脂フィルム等で形成され、圧電素子 83 は、チタン酸バリウム、PZT 等の誘電体材料で形成される。以上のような構成の記録ヘッドは、圧電素子 83 にパルス状の電圧を与え、ひずみ応力を発生させ、そのエネルギーが圧電素子 83 に接合された振動板を変形させ、インク流路 80 内のインクを垂直に加圧しインク滴（不図示）をオリフィスプレートの吐出口 85 より吐出して記録を行うように動作する。このような記録ヘッドは図 5 に示したものと同様な記録装置に組み込んで使用される。記録装置の細部の動作は先述と同様に行うもので差しつかえない。

#### 【0068】

（インクセットを用いた記録装置、記録方法）

次に、インクセットを用いてカラー画像を記録する場合には、例えば、前記図 4 に示した記録ヘッドを 5 つキャリッジ 1401 上に並べた記録装置を用いることができる。図 14 は、その一実施例であり、1401L、1401Bk、1401Y、1401M 及び 1401C はそれぞれ、反応液、該反応液によって不安定化されるカーボンブラックを含む黒色インク、及びシアン、マゼンタ、イエロー各色のインクを吐出するための記録ユニットである。該記録ユニットは、前記した記録装置のキャリッジ上に配置され、記録信号に応じて各色のインクを吐出する。又、反応液は、各色の或いは各色の中の少なくとも 1 色の記録インクが記録紙に付着する部分に、先立って或いはインク付着後に付着させる。

#### 【0069】

又、図14では記録ユニットを5つ使用した例を示したが、これに限定されず例えば、図15に示したように1つの記録ヘッドで上記の反応液、該反応液によって不安定化されるカーボンブラックを含む黒色インク、及びYMCの3色のインクを各々含むインクカートリッジ1501L、1501Bk、1501Y、1501M及び1501C、から供給される各色のインクを各々個別に吐出させることができるようにインク流路を分けて構成した記録ヘッド1501に取り付けて記録を行う態様も挙げられる。

#### 【0070】

次に、本発明に好適に使用できる記録装置及び記録ヘッドの他の具体例を説明する。図16は、本発明にかかるインクセットを構成する反応液やインクの吐出時に気泡が大気と連通する吐出方式の液体吐出ヘッド及びこのヘッドを用いた液体吐出装置としてのインクジェットプリンタの一例の要部を示す概略斜視図である。

#### 【0071】

図16においては、インクジェットプリンタは、ケーシング1008内に長手方向に沿って設けられる記録媒体としての用紙1028を図16に示す矢印Pで示す方向に間欠的に搬送する搬送装置1030と、搬送装置1030による用紙1028の搬送方向Pに略直交する方向Sに略平行に往復運動せしめられる記録部1010と、記録部1010を往復運動させる駆動手段としての移動駆動部1006とを含んで構成されている。

#### 【0072】

移動駆動部1006は、所定の間隔をもって対向配置される回転軸に配されるプーリ1026a及び1026bに巻きかけられるベルト1016と、ローユニット1022a及び1022bに略平行に配置され記録部1010のキャリッジ部材1010aに連結されるベルト1016を順方向及び逆方向に駆動させるモータ1018とを含んで構成されている。

#### 【0073】

モータ1018が作動状態とされてベルト1016が図16の矢印R方向に回転したき、記録部1010のキャリッジ部材1010aは図16の矢印S方向に



所定の移動量だけ移動される。又、モータ 1018 が作動状態とされてベルト 1016 が図 16 の矢印 R 方向とは逆方向に回転したとき、記録部 1010 のキャリッジ部材 1010a は図 16 の矢印 S 方向とは反対の方向に所定の移動量だけ移動されることとなる。更に、移動駆動部 1006 の一端部には、キャリッジ部材 1010a のホームポジションとなる位置に、記録部 1010 の吐出回復処理を行うための回復ユニット 1026 が記録部 1010 のインク吐出口配列に対向して設けられている。

#### 【0074】

記録部 1010 は、インクジェットカートリッジ（以下、単にカートリッジと記述する場合がある）1012Y、1012M、1012C 及び 1012B が各色、例えばイエロー、マゼンタ、シアン及びブラックごとにそれぞれ、キャリッジ部材 1010a に対して着脱自在に備えられる。

#### 【0075】

図 17 は上述のインクジェット記録装置に搭載可能なインクジェットカートリッジの一例を示す。本例におけるカートリッジ 1012 は、シリアルタイプのものであり、インクジェット記録ヘッド 100 と、インク等の液体を収容する液体タンク 1002 とで主要部が構成されている。

#### 【0076】

インクジェット記録ヘッド 100 は液体を吐出するための多数の吐出口 832 が形成されており、インク等の液体は、液体タンク 1002 から図示しない液体供給通路を介して液体吐出ヘッド 100 の共通液室（図 18 参照）へと導かれるようになっている。カートリッジ 1012 は、インクジェット記録ヘッド 100 と液体タンク 1001 とを一体的に形成し、必要に応じて液体タンク 1001 内に液体を補給できるようにしたものであるが、この液体吐出ヘッド 100 に対し、液体タンク 1001 を交換可能に連結した構造を採用するようにしてもよい。

#### 【0077】

このような構成のインクジェットプリンタに搭載され得る上述の液体吐出ヘッドの具体例を以下に更に詳しく説明する。

図 18 は本発明の基本的な形態を示す液体吐出ヘッドの要部を模式的に示す概

略斜視図であり、図 19～図 22 は図 18 に示した液体吐出ヘッドの吐出口形状を示す正面図である。尚、電気熱変換素子を駆動するための電氣的な配線等は省略している。

#### 【0078】

本例の液体吐出ヘッドにおいては、例えば図 18 に示されるような、ガラス、セラミックス、プラスチック或いは金属等からなる基板 934 が用いられる。このような基板の材質は、本発明の本質ではなく、流路構成部材の一部として機能し、インク吐出エネルギー発生素子、及び後述する液流路、吐出口を形成する材料層の支持体として、機能し得るものであれば、特に限定されるものではない。そこで、本例では、Si 基板（ウエハ）を用いた場合で説明する。吐出口は、レーザー光による形成方法の他、例えば後述するオリフィスプレート（吐出口プレート）935 を感光性樹脂として、MPA（Mirror Projection Aliner）等の露光装置により形成することもできる。

#### 【0079】

図 18 において 934 は電気熱変換素子（以下、ヒータと記述する場合がある）931 及び共通液室部としての長溝状の貫通口からなるインク供給口 933 を備える基板であり、インク供給口 933 の長手方向の両側に熱エネルギー発生手段であるヒータ 931 がそれぞれ 1 列ずつ千鳥状に電気熱変換素子の間隔が、例えば 300 dpi で配列されている。この基板 934 上にはインク流路を形成するためのインク流路壁 936 が設けられている。このインク流路壁 936 には、更に吐出口 832 を備える吐出口プレート 935 が設けられている。

#### 【0080】

ここで、図 18 においてはインク流路壁 936 と吐出口プレート 935 とは、別部材として示されているが、このインク流路壁 936 を例えばスピコート等の手法によって基板 934 上に形成することによりインク流路壁 936 と吐出口プレート 935 とを同一部材として同時に形成することも可能である。本例では、更に、吐出口面（上面）935a 側は撥水処理が施されている。

#### 【0081】

本例では、図 16 の矢印 S 方向に走査しながら記録を行うシリアルタイプのヘ

ッドを用い、例えば、1, 200 dpi で記録を行う。駆動周波数は10 kHz であり、一つの吐出口では最短時間間隔100  $\mu$ s ごとに吐出を行うことになる。

#### 【0082】

又、ヘッドの実例寸法の一例としては、例えば、図19に示すように、隣接するノズルを流体的に隔離する隔壁936aは、幅 $w = 14 \mu\text{m}$ である。図22に示すように、インク流路壁936により形成される発泡室1337は、 $N_1$ （発泡室の幅寸法） $= 33 \mu\text{m}$ 、 $N_2$ （発泡室の長さ寸法） $= 35 \mu\text{m}$ である。ヒータ931のサイズは $30 \mu\text{m}$ でヒータ抵抗値は $53 \Omega$ であり、駆動電圧は10.3 Vである。又、インク流路壁936及び隔壁936aの高さは $12 \mu\text{m}$ で、吐出口プレート厚は $11 \mu\text{m}$ のものが使用できる。

#### 【0083】

吐出口832を含む吐出口プレートに設けられた吐出口部940の断面のうち、インクの吐出方向（オリフィスプレート935の厚み方向）に交差する方向で切断してみた断面の形状は概略星形となっており、鈍角の角を有する6つの起部832aと、これら起部832aの間に交互に配され且つ鋭角の角を有する6つの伏部832bとから概略構成されている。即ち、吐出口の中心Oから局所的に離れた領域としての伏部832bをその頂部、この領域に隣接する吐出口の中心Oから局所的に近い領域としての起部832aをその基部として、図18に示すオリフィスプレートの厚み方向（液体の吐出方向）に6つの溝が形成されている。（溝部の位置については図23の1141a参照）

#### 【0084】

本例においては、吐出口部940は、例えばその厚み方向に交差する方向で切断した断面が一辺 $27 \mu\text{m}$ の二つの正三角形を60度回転させた状態で組み合わせた形状となっており、図20に示す $T_1$ は $8 \mu\text{m}$ である。起部832aの角度はすべて120度であり、伏部832bの角度はすべて60度である。

#### 【0085】

従って、吐出口の中心Oと、互いに隣接する溝の中心部（溝の頂部と、この頂部に隣接する2つの基部とを結んでできる図形の中心（重心））を結んで形成さ

れる多角形の重心Gとが一致するようになっている。本例の吐出口832の開口面積は $400\mu\text{m}^2$ であり、溝部の開口面積（溝の頂部と、この頂部に隣接する2つの基部とを結んでできる図形の面積）は1つあたり約 $33\mu\text{m}^2$ となっている。

#### 【0086】

図21は図20に示した吐出口の部分のインク付着状態を示す模式図である。

次に、上述の構成のインクジェット記録ヘッドによる液体の吐出動作について図23～図30を用いて説明する。

図23～図30は、図18～図22に記載の液体吐出ヘッドの液体吐出動作を説明するための断面図であり、図22に示す発泡室1337のX-X断面図である。この断面において吐出口部940のオリフィスプレート厚み方向の端部は、溝1141の頂部1141aとなっている。

#### 【0087】

図23はヒータ上に膜状の気泡が生成した状態を示し、図24は図23の約 $1\mu\text{s}$ 後、図25は図23の約 $2\mu\text{s}$ 後、図26は図23の約 $3\mu\text{s}$ 後、図27は図23の約 $4\mu\text{s}$ 後、図28は図23の約 $5\mu\text{s}$ 後、図29は図23の約 $6\mu\text{s}$ 後、図30は図23の約 $7\mu\text{s}$ 後の状態をそれぞれ示している。尚、以下の説明において、「落下」又は「落とし込み」、「落ち込み」とは、いわゆる重力方向への落下という意味ではなく、ヘッドの取り付け方向によらず、電気熱変換素子の方向への移動をいう。

#### 【0088】

まず、図23に示すように、記録信号等に基づいたヒータ931への通電に伴いヒータ931上の液流路1338内に気泡101が生成されると、約 $2\mu\text{s}$ 間に図24及び図25に示すように急激に体積膨張して成長する。気泡101の最大体積時における高さは吐出口面935aを上回るが、このとき、気泡の圧力は大気圧の数分の1から10数分の1にまで減少している。

#### 【0089】

次に、気泡101の生成から約 $2\mu\text{s}$ 後の時点で気泡101は上述のように最大体積から体積減少に転じるが、これとほぼ同時にメニスカス102の形成も始

まる。このメニスカス 102 も図 26 に示すようにヒータ 931 側への方向に後退、即ち落下してゆく。

#### 【0090】

ここで、本例においては、吐出口部に複数の溝 1141 を分散させて有していることにより、メニスカス 102 が後退する際に、溝 1141 の部分ではメニスカス後退方向 FM とは反対方向 FC に毛管力が作用する。その結果、仮に何らかの原因により気泡 101 の状態に多少のバラツキが認められたとしても、メニスカスの後退時のメニスカス及び主液滴（以下、液体又はインクと記述する場合がある） $I_a$  の形状が、吐出口中心に対して略対称形状となるように補正される。

#### 【0091】

そして、本例では、このメニスカス 102 の落下速度が気泡 101 の収縮速度よりも速いために、図 27 に示すように気泡の生成から約  $4 \mu s$  後の時点で気泡 101 が吐出口 832 の下面近傍で大気に連通する。このとき、吐出口 832 の中心軸近傍の液体（インク）はヒータ 931 に向かって落ち込んでゆく。これは、大気に連通する前の気泡 101 の負圧によってヒータ 931 側に引き戻された液体（インク） $I_a$  が、気泡 101 の大気連通後も慣性でヒータ 931 面方向の速度を保持しているからである。

#### 【0092】

ヒータ 931 側に向かって落ち込んでいった液体（インク）は、図 28 に示すように気泡 101 の生成から約  $5 \mu s$  後の時点でヒータ 931 の表面に到達し、図 29 に示すようにヒータ 931 の表面を覆うように拡がってゆく。このようにヒータ 931 の表面を覆うように拡がった液体はヒータ 931 の表面に沿った水平方向のベクトルを有するが、ヒータ 931 の表面に交差する、例えば垂直方向のベクトルは消滅し、ヒータ 931 の表面上に留まろうとし、それよりも上側の液体、即ち吐出方向の速度ベクトルを保つ液体を下方向に引っ張ることになる。

#### 【0093】

その後、ヒータ 931 の表面に拡がった液体と上側の液体（主液滴）との間の液体部分  $I_b$  が細くなってゆき、気泡 101 の生成から約  $7 \mu s$  後の時点で図 30 に示すようにヒータ 931 の表面の中央で液体部分  $I_b$  が切断され、吐出方向

の速度ベクトルを保つ主液滴  $I_a$  とヒータ 931 の表面上に拡がった液体  $I_c$  とに分離される。このように分離の位置は液流路 1338 内部、より好ましくは吐出口 832 よりも電気熱変換素子 931 側が望ましい。

#### 【0094】

主液滴  $I_a$  は吐出方向に偏りがなく、吐出ヨレすることなく、吐出口 832 の中央部分から吐出され、記録媒体の被記録面の所定位置に着弾される。又、ヒータ 931 の表面上に拡がった液体  $I_c$  は、従来であれば主液滴の後続としてサテライト滴となって飛翔するものであるが、ヒータ 931 の表面上に留まり、吐出されない。

#### 【0095】

このようにサテライト滴の吐出を抑制することができるため、サテライト滴の吐出により発生し易いスプラッシュを防止することができ、霧状に浮遊するミストにより記録媒体の被記録面が汚れるのを確実に防止することができる。尚、図 27～29 において、 $I_d$  は溝部に付着したインク（溝内のインク）を、又、 $I_e$  は液流路内に残存しているインクを表している。

#### 【0096】

このように、本例の液体吐出ヘッドでは、気泡が最大体積に成長した後の体積減少段階で液体を吐出する際に、吐出口の中心に対して分散した複数の溝により、吐出時の主液滴の方向を安定化させることができる。その結果、吐出方向のヨレのない、着弾精度の高い液体吐出ヘッドを提供することができる。又、高い駆動周波数での発泡ばらつきに対しても吐出を安定して行うことができることによる、高速高精細印字を実現することができる。

#### 【0097】

特に、気泡の体積減少段階でこの気泡を始めて大気と連通させることで液体を吐出することにより、気泡を大気に連通させて液滴を吐出する際に発生するミストを防止できるので、所謂、突然不吐の要因となる、吐出口面に液滴が付着する状態を抑制することもできる。

#### 【0098】

又、本発明に好適に使用できる、吐出時に気泡を大気と連通する吐出方式の記

録ヘッドの他の実施態様として、例えば特許第 2, 7 8 3, 6 4 7 号公報に記載のように、いわゆるエッジシュータータイプが挙げられる。

#### 【0 0 9 9】

本発明は、特にインクジェット記録方式の中でも熱エネルギーを利用して飛翔的液滴を形成し、記録を行うインクジェット方式の記録ヘッド、記録装置において、優れた効果をもたらすものである。

#### 【0 1 0 0】

その代表的な構成や原理については、例えば、米国特許第 4, 7 2 3, 1 2 9 号明細書、同第 4, 7 4 0, 6 9 6 号明細書に開示されている基本的な原理を用いて行うものが好ましい。この方式はいわゆるオンデマンド型、コンティニュアス型の何れにも適用可能であるが、特に、オンデマンド型の場合には、液体（インク）が保持されているシートや液路に対応して配置されている電気熱変換体に、記録情報に対応して核沸騰を越える急速な温度上昇を与える少なくとも一つの駆動信号を印加することによって、電気熱変換体に熱エネルギーを発生せしめ、記録ヘッドの熱作用面に膜沸騰を生じさせて、結果的にこの駆動信号に一对一に対応した液体（インク）内の気泡を形成できるので有効である。この気泡の成長、収縮により吐出用開口を介して液体（インク）を吐出させて、少なくとも一つの滴を形成する。この駆動信号をパルス形状とすると、即時適切に気泡の成長収縮が行なわれるので、特に応答性に優れた液体（インク）の吐出が達成でき、より好ましい。

#### 【0 1 0 1】

このパルス形状の駆動信号としては、米国特許第 4, 4 6 3, 3 5 9 号明細書、同第 4, 3 4 5, 2 6 2 号明細書に記載されているようなものが適している。尚、上記熱作用面の温度上昇率に関する発明の米国特許第 4, 3 1 3, 1 2 4 号明細書に記載されている条件を採用すると、更に優れた記録を行なうことができる。

#### 【0 1 0 2】

記録ヘッドの構成としては、上述の各明細書に開示されているような吐出口、液路、電気熱変換体の組み合わせ構成（直線状液流路又は直角液流路）の他に、

熱作用部が屈曲する領域に配置されている構成を開示する米国特許第4, 558, 333号明細書、米国特許第4, 459, 600号明細書を用いた構成も本発明に含まれるものである。

#### 【0103】

加えて、複数の電気熱変換体に対して、共通するスリットを電気熱変換体の吐出部とする構成を開示する特開昭59-123670号公報や熱エネルギーの圧力波を吸収する開孔を吐出部に対応させる構成を開示する特開昭59-138461号公報に基づいた構成としても本発明は有効である。

#### 【0104】

更に、記録装置が記録できる最大記録媒体の幅に対応した長さを有するフルラインタイプの記録ヘッドとしては、上述した明細書に開示されているような複数記録ヘッドの組み合わせによってその長さを満たす構成や、一体的に形成された1個の記録ヘッドとしての構成の何れでもよいが、本発明は、上述した効果を一層有効に発揮することができる。

#### 【0105】

加えて、装置本体に装着されることで、装置本体との電氣的な接続や装置本体からのインクの供給が可能になる交換自在のチップタイプの記録ヘッド、或いは記録ヘッド自体に一体的にインクタンクが設けられたカートリッジタイプの記録ヘッドを用いた場合にも本発明は有効である。

#### 【0106】

又、本発明の記録装置の構成として設けられる、記録ヘッドに対しての回復手段、予備的な補助手段等を付加することは本発明の効果を一層安定できるので好ましいものである。これらを具体的に挙げれば、記録ヘッドに対してのキャッピング手段、クリーニング手段、加圧或いは吸引手段、電気熱変換体或いはこれとは別の加熱素子或いはこれらの組み合わせによる予備加熱手段、記録とは別の吐出を行う予備吐出モードを行うことも安定した記録を行うために有効である。

#### 【0107】

更に、記録装置の記録モードとしては黒色等の主流色のみの記録モードだけでなく、記録ヘッドを一体的に構成するか複数個の組み合わせによってでもよい



が、異なる色の複色カラー、又は混色によるフルカラーの少なくとも一つを備えた装置にも本発明は極めて有効である。

#### 【0108】

以上説明した本発明においては、インクを液体として説明しているが、室温やそれ以下で固化するインクであって、室温で軟化するもの、若しくは液体であるもの、或いは上述のインクジェット方式ではインク自体を30℃以上70℃以下の範囲内で温度調整を行ってインクの粘性を安定吐出範囲にあるように温度制御するものが一般的であるから、使用記録信号付与時にインクが液状をなすものであれば良い。

#### 【0109】

加えて、積極的に熱エネルギーによる昇温をインクの固形状態から液体状態への状態変化のエネルギーとして使用せしめることで防止するか、又はインクの蒸発防止を目的として放置状態で固化するインクを用いるかして、何れにしても熱エネルギーの記録信号に応じた付与によってインクが液化し、液状インクとして吐出するものや、記録媒体に到達する時点では既に固化し始めるもの等のような、熱エネルギーによって初めて液化する性質のインクの使用も本発明には適用可能である。このような場合インクは、特開昭54-56847号公報或いは特開昭60-61260号公報に記載されるような、多孔質シート凹部又は貫通孔に液状又は固形物として保持された状態で、電気熱変換体に対して対向するような形態としても良い。本発明においては、上述した各インクに対して最も有効なのは、上述した膜沸騰方式を実行するものである。

#### 【0110】

更に加えて、本発明に係る記録装置の形態としては、ワードプロセッサやコンピュータ等の情報処理機器の画像出力端末として一体又は別体に設けられるものの他、リーダと組み合わせた複写装置、更には送受信機能を有するファクシミリ装置の形態を採るものであってもよい。

#### 【0111】

次に、上述した液体吐出ヘッドを搭載する液体吐出装置の概略について説明する。

図 3 1 は、本発明の液体吐出ヘッドを装着して適用することのできる液体吐出装置の一例であるインクジェット記録装置 6 0 0 の概略斜視図である。図 3 1 において、インクジェットヘッドカートリッジ 6 0 1 は、上述した液体吐出ヘッドとこの液体吐出ヘッドに供給するインクを保持するインクタンクとが一体となったものである。このインクジェットヘッドカートリッジ 6 0 1 は、駆動モータ 6 0 2 の正逆回転に連動して駆動力伝達ギア 6 0 3、6 0 4 を介して回転するリードスクリュ 6 0 5 の螺旋溝 6 0 6 に対して係合するキャリッジ 6 0 7 上に搭載されており、駆動モータ 6 0 2 の動力によってキャリッジ 6 0 7 とともにガイド 6 0 8 に沿って矢印 a、b 方向に往復移動される。記録媒体 P は、図示しない記録媒体搬送手段によってプラテンローラ 6 0 9 上を搬送され、紙押え板 6 1 0 によりキャリッジ 6 0 7 の移動方向にわたってプラテンローラ 6 0 9 に対して押圧される。

#### 【0 1 1 2】

リードスクリュ 6 0 5 の一端の近傍には、フォトカプラ 6 1 1、6 1 2 が配設されている。これらは、キャリッジ 6 0 7 のレバー 6 0 7 a のこの域での存在を確認して駆動モータ 6 0 2 の回転方向切り換え等を行うためのホームポジション検知手段である。

#### 【0 1 1 3】

支持部材 6 1 3 は、上述のインクジェットヘッドカートリッジ 6 0 1 の吐出口のある前面（吐出口面）を覆うキャップ部材 6 1 4 を支持するものである。又、インク吸引手段 6 1 5 は、キャップ部材 6 1 4 の内部にインクジェットヘッドカートリッジ 6 0 1 から空吐出等されて溜まったインクを吸引するものである。このインク吸引手段 6 1 5 によりキャップ内開口部（不図示）を介してインクジェットヘッドカートリッジ 6 0 1 の吸引回復が行われる。インクジェットヘッドカートリッジ 6 0 1 の吐出口面を払拭するためのクリーニングブレード 6 1 7 は、移動部材 6 1 8 により前後方向（上記キャリッジ 6 0 7 の移動方向に直交する方向）に移動可能に設けられている。これらクリーニングブレード 6 1 7 及び移動部材 6 1 8 は、本体支持体 6 1 9 に支持されている。クリーニングブレード 6 1 7 は、この形態に限らず、他の周知のクリーニングブレードであってもよい。

## 【0114】

液体吐出ヘッドの吸引回復操作にあたって、吸引を開始させるためのレバー 620 は、キャリッジ 607 と係合するカム 621 の移動に伴って移動し、駆動モータ 602 からの駆動力がクラッチ切り換え等の公知の伝達手段で移動制御される。インクジェットヘッドカートリッジ 601 の液体吐出ヘッドに設けられた発熱体に信号を付与したり、前述した各機構の駆動制御を司ったりするインクジェット記録制御部は装置本体側に設けられており、ここには図示しない。

## 【0115】

上述の構成を有するインクジェット記録装置 600 は、図示しない記録媒体搬送手段によりプラテンローラ 609 上を搬送される記録媒体 P' に対し、インクジェットヘッドカートリッジ 601 は記録媒体 P' の全幅にわたって往復移動しながら記録を行う。

## 【0116】

## 【実施例】

次に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「%」は「質量%」を意味する。

## 【0117】

下記の組成からなる本発明の実施例の反応液 1 及び 2 と、比較例の反応液 3 及び 4 をそれぞれ調製した。具体的な調製方法としては、下記の成分を混合し、十分攪拌して溶解後、ポアサイズ 0.2  $\mu\text{m}$  のマイクロフィルター（富士フィルム製）にて加圧濾過して、各反応液とした。

## &lt;実施例 1&gt;

## （反応液 1 の組成）

・硝酸アルミニウム	4 %
・酢酸カリウム	5 %
・トリメチロールプロパン	20 %
・プロピレングリコール	20 %
・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物	

(商品名：アセチレノールEH) 1%

・水 残量

### 【0118】

上記で得られた反応液1のpH挙動を調べた結果、この反応液1のpHは約5であり、更に、この反応液50mlに対して0.1規定の水酸化リチウム水溶液を1.0ml添加した際のpHを測定したところ、変化はなく、緩衝作用を有することが確認できた。

### 【0119】

#### <実施例2>

(反応液2の組成)

・硝酸カルシウム 3%

・酢酸カリウム 2%

・酢酸 2%

・トリメチロールプロパン 20%

・プロピレングリコール 20%

・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物

(商品名：アセチレノールEH) 1%

・水 残量

### 【0120】

上記で得られた反応液2のpH挙動を調べた結果、この反応液2のpHは約4.5であり、更に、この反応液50mlに対して0.1規定の水酸化リチウム水溶液を1.0ml添加した際のpHを測定したところ、変化はなく、緩衝作用を有することが確認できた。

### 【0121】

#### <比較例1>

(反応液3の組成)

・硝酸アルミニウム 4%

・トリメチロールプロパン 20%

・プロピレングリコール 20%

- ・ アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物  
(商品名：アセチレノールEH) 1%
- ・ 水 残量

## 【0122】

上記で得られた反応液3のpH挙動を調べた結果、この反応液3のpHは約1.5であり、更に、この反応液50mlに対して0.1規定の水酸化リチウム水溶液を1.0ml添加した際のpHを測定したところ、変化はなく、緩衝作用を有することが確認できた。

## 【0123】

## &lt;比較例2&gt;

(反応液4の組成)

- ・ 硝酸カルシウム 3%
- ・ トリメチロールプロパン 20%
- ・ プロピレングリコール 20%
- ・ アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物  
(商品名：アセチレノールEH) 1%
- ・ 水 残量

## 【0124】

上記で得られた反応液4のpH挙動を調べた結果、この反応液4のpHは約6であり、更に、この反応液50mlに対して0.1規定の水酸化リチウム水溶液を1.0ml添加した際のpHを測定したところ、水酸化リチウム水溶液を添加する前の反応液のpHとの差は約2であった。

## 【0125】

上記した各反応液とともに使用するインクとして、下記の組成を有する黒色のBkインク1を調製した。

(Bkインク1)

顔料(カーボンブラック(製品名：Mogul L、キャブラック製))10部、アニオン系高分子P-1(スチレン-アクリル酸共重合体、酸価200、重量平均分子量10,000、固形分10%の水溶液、中和剤：水酸化カリウム)

20部、純水70部を混合し、以下に示す材料をバッチ式縦型サンドミル（アイメックス製）に仕込み、0.3mm径のジルコニアビーズを150部充填し、水冷しつつ、5時間分散処理を行った。この分散液を遠心分離機にかけ粗大粒子を除去した後、最終調整物の固形分は約12%、重量平均粒径は120nmの顔料分散体Bkを得た。

（インク組成）

・顔料分散体Bk	30部
・グリセリン	9部
・ジエチレングリコール	6部
・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物 （商品名：アセチレノールEH）	1部
・水	54部

#### 【0126】

〔評価〕

（1）各反応液のpH経時変化の評価

上記で得た実施例及び比較例の各反応液の初期pHと、60℃オーブンで1ヶ月間密閉保存した後のpHとを測定した。そして、保存後のpH測定値を表1中に示した。又、初期pHと比較しての安定性を下記の基準で評価した。得られた結果を表1に示した。

#### 【0127】

＜初期及び保存後のpH値＞

○：pH2～10。

×：pHが2以下及び10以上。

#### 【0128】

（2）裏抜け性の評価

上記、Bkインク1に対して、実施例及び比較例の各反応液をそれぞれ用いてセットとして画像を形成して、以下のようにして、印字裏面への色材の裏抜けの程度を評価した。評価手順としては、下記のようにして行なった。まず、各反応液を、それぞれPPC紙（キヤノン製）に対し、バーコーターを用いて塗布した

。塗布後、ブラックインク 1 を B J S 7 0 0（キヤノン製）を用いて 2 c m 四方のベタ印字を行い、印字面の裏側から、B k インク 1 の裏抜けの度合いを観察し、下記の基準で評価した。結果を表 1 に示す。

# 【0129】

## <裏抜け性の評価基準>

○：記録媒体の印字裏面を目視で見て、インクの裏抜けが殆どない。

△：記録媒体の印字裏面を目視で見て、インクの裏抜けが多少確認される。

×：記録媒体の印字裏面を目視で見て、インクの裏抜けがひどい。

# 【0130】

表 1：評価結果

反応液	緩衝作用の有無	60℃保存後の pH	初期及び保存後の pH	裏抜け性
実施例 1	有	約 5	○	○
実施例 2	有	約 4.5	○	○
比較例 1	有	約 1.5	×	○
比較例 2	無	約 5	○	△

# 【0131】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、多価金属の種類によらずに、インクを不安定化させる効果が最大限発揮される反応液が提供される。それによって記録媒体の印字裏面への色材の裏抜けのない、高濃度で高発色の高品質画像が安定して得られ、反応液の保存性、接液性にも問題がない反応液、反応液とインクとのセット、及び画像記録方法を提供することが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

### 【図 1】

本発明の一実施態様にかかる記録方法の概略説明図である。

### 【図 2】

インクジェット記録装置のヘッドの一例を示す縦断面図である。

**【図 3】**

インクジェット記録装置のヘッドの一例を示す横断面図である。

**【図 4】**

図 2 に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

**【図 5】**

インクジェット記録装置の一例を示す概略斜視図である。

**【図 6】**

インクカートリッジの一例を示す縦断面図である。

**【図 7】**

本発明の一実施態様にかかるインクカートリッジが記録ヘッドに装着された状態を示す概略平面図である。

**【図 8】**

本発明の一実施態様にかかるインクカートリッジの他の実施態様を示す概略平面図である。

**【図 9】**

図 8 のインクカートリッジが記録ヘッドに装着された状態を示す概略平面図である。

**【図 10】**

本発明にかかるインクセットの他の実施態様を示す概略平面図である。

**【図 11】**

記録ユニットの一例を示す斜視図である。

**【図 12】**

本発明にかかる記録ユニットの他の実施態様を示す概略斜視図である。

**【図 13】**

インクジェット記録ヘッドの別の構成例を示す概略断面図である。

**【図 14】**

本発明のインクセットの一実施態様にかかる、反応液を収納した記録ユニット、イオン性基の作用によって水性媒体に分散されている色材を含む黒色インクを収納した記録ユニット、及び CMY の各カラーインクを収納した記録ユニットが



同一キヤリッジ上に装着された状態を示す該略図である。

【図 15】

図 5 のインクジェット装置の記録ヘッド部の一態様のオリフィス部の拡大図である。

【図 16】

液体吐出ヘッドを搭載可能なインクジェットプリンタの一例の要部を示す概略斜視図である。

【図 17】

液体吐出ヘッドを備えたインクジェットカートリッジの一例を示す概略斜視図である。

【図 18】

液体吐出ヘッドの一例の要部を模式的に示す概略斜視図である。

【図 19】

液体吐出ヘッドの一例の一部を抽出した概念図である。

【図 20】

図 19 に示した吐出口の部分の拡大図である。

【図 21】

図 20 に示した吐出口の部分のインク付着状態を示す模式図である。

【図 22】

図 19 における主要部の模式図である。

【図 23】

図 22 中の X-X 斜視断面形状に対応し図 24～図 30 と共に液体吐出ヘッドの液体吐出動作を経時的に説明するための概略断面図である。

【図 24】

図 22 中の X-X 斜視断面形状に対応し図 23 及び図 25～図 30 と共に液体吐出ヘッドの液体吐出動作を経時的に説明するための概略断面図である。

【図 25】

図 22 中の X-X 斜視断面形状に対応し図 23、図 24 及び図 26～図 30 と共に液体吐出ヘッドの液体吐出動作を経時的に説明するための概略断面図である

。

#### 【図 2 6】

図 2 2 中の X-X 斜視断面形状に対応し図 2 3～図 2 5 及び図 2 7～図 3 0 と共に液体吐出ヘッドの液体吐出動作を経時的に説明するための概略断面図である。

。

#### 【図 2 7】

図 2 2 中の X-X 斜視断面形状に対応し図 2 3～図 2 6 及び図 2 8～図 3 0 と共に液体吐出ヘッドの液体吐出動作を経時的に説明するための概略断面図である。

。

#### 【図 2 8】

図 2 2 中の X-X 斜視断面形状に対応し図 2 3～図 2 7 及び図 2 9、図 3 0 と共に液体吐出ヘッドの液体吐出動作を経時的に説明するための概略断面図である。

。

#### 【図 2 9】

図 2 2 中の X-X 斜視断面形状に対応し図 2 3～図 2 8 及び図 3 0 と共に液体吐出ヘッドの液体吐出動作を経時的に説明するための概略断面図である。

#### 【図 3 0】

図 2 2 中の X-X 斜視断面形状に対応し図 2 3～図 2 9 と共に液体吐出ヘッドの液体吐出動作を経時的に説明するための概略断面図である。

#### 【図 3 1】

本発明の液体吐出ヘッドを装着して適用することのできる液体吐出装置の一例であるインクジェット記録装置 6 0 0 の概略斜視図である。

#### 【符号の説明】

1 3：ヘッド

1 4：インク溝

1 5：発熱ヘッド

1 6：保護膜

1 7-1、1 7-2：電極

1 8：発熱抵抗体層

- 1 9 : 蓄熱層
- 2 0 : 基板
- 2 1 : インク
- 2 2 : 吐出オリフィス (微細孔)
- 2 3 : メニスカス
- 2 4 : インク小滴
- 2 5 : 記録媒体
- 2 6 : マルチ溝
- 2 7 : ガラス板
- 2 8 : 発熱ヘッド
- 4 0 : インク袋
- 4 2 : 栓
- 4 4 : インク吸収体
- 4 5 : インクカートリッジ
- 5 1 : 給紙部
- 5 2 : 紙送りローラー
- 5 3 : 排紙ローラー
- 6 1 : ブレード
- 6 2 : キャップ
- 6 3 : インク吸収体
- 6 4 : 吐出回復部
- 6 5 : 記録ヘッド
- 6 6 : キャリッジ
- 6 7 : ガイド軸
- 6 8 : モーター
- 6 9 : ベルト
- 7 0 : 記録ユニット
- 7 1 : ヘッド部
- 7 2 : 大気連通口

8 0 : インク流路  
8 1 : オリフィスプレート  
8 2 : 振動板  
8 3 : 圧電素子  
8 4 : 基板  
8 5 : 吐出口  
9 1 : 反応液  
9 2 : インク  
6 0 0 : インクジェット記録装置  
6 0 1 : インクジェットヘッドカートリッジ  
6 0 2 : 駆動モータ  
6 0 3、6 0 4 : 駆動力伝達ギア  
6 0 5 : リードスクリュー  
6 0 6 : 螺旋溝  
6 0 7 : キャリッジ  
6 0 7 a : レバー  
6 0 8 : ガイド  
6 0 9 : プラテンローラ  
6 1 0 : 紙押え板  
6 1 1、6 1 2 : フォトカプラ  
6 1 3 : 支持部材  
6 1 4 : キャップ部材  
6 1 5 : インク吸引手段  
6 1 6 : キャップ内開口部  
6 1 7 : クリーニングブレード  
6 1 8 : 移動部材  
6 1 9 : 本体支持体  
6 2 0 : (吸引開始) レバー  
6 2 1 : カム

8 3 2 : 吐出口  
8 3 2 a : 起部  
8 3 2 b : 伏部  
9 0 1 : 記録ヘッド  
9 3 1 : 電気熱変換素子 (ヒータ、インク吐出エネルギー発生素子)  
9 3 3 : インク供給口 (開口部)  
9 3 4 : 基板  
9 3 5 : オリフィスプレート (吐出口プレート)  
9 3 5 a : 吐出口面  
9 3 6 : インク流路壁  
9 3 6 a : 隔壁  
9 4 0 : 吐出口部  
1 0 0 1 : カートリッジ  
1 0 0 3 : 反応液の収容部  
1 0 0 5 : インクの収容部  
1 1 0 1 : 記録ヘッド  
1 2 0 1、1 2 0 3 : カートリッジ  
1 2 0 5 : 記録ヘッド  
1 3 0 1 : 記録ユニット  
1 3 0 3 : 記録ヘッド  
1 4 0 1 : キャリッジ  
1 5 0 1 : 記録ヘッド  
1 3 3 7 : 発泡室  
1 3 3 8 : 液流路  
1 1 4 1 : 溝  
1 1 4 1 a : 頂部  
1 0 0 : インクジェット記録ヘッド  
1 0 1 : 気泡  
1 0 2 : メニスカス

1 0 0 2 : 液体タンク

1 0 0 6 : 移動駆動部

1 0 0 8 : ケーシング

1 0 1 0 : 記録部

1 0 1 0 a : キャリッジ部材

1 0 1 2 : カートリッジ

1 0 1 2 Y, M, C, B : インクジェットカートリッジ

1 0 1 6 : ベルト

1 0 1 8 : モータ

1 0 2 0 : 駆動部

1 0 2 2 a、1 0 2 2 b : ローラユニット

1 0 2 4 a、1 0 2 4 b : ローラユニット

1 0 2 6 : 回復ユニット

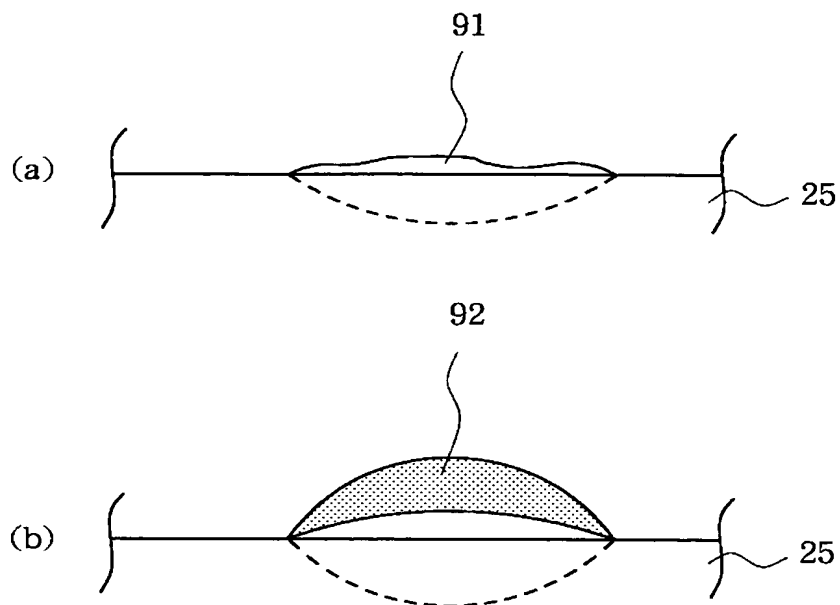
1 0 2 6 a、1 0 2 6 b : プーリ

1 0 2 8 : 用紙

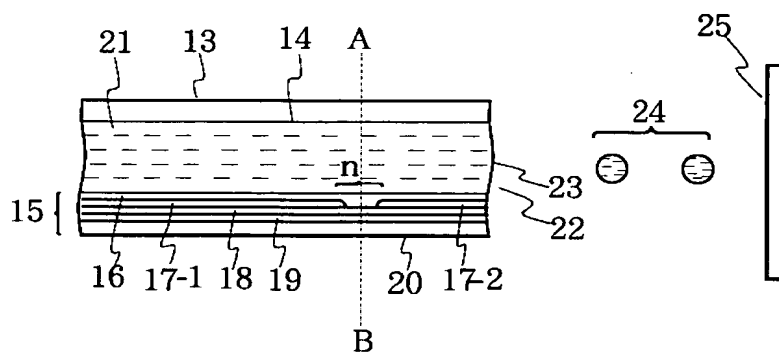
1 0 3 0 : 搬送装置

【書類名】 図面

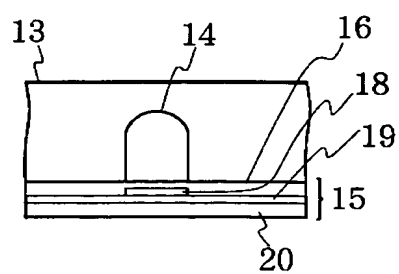
【図 1】



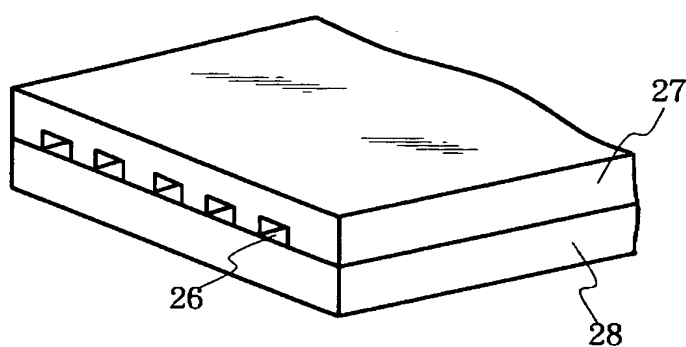
【図 2】



【図 3】

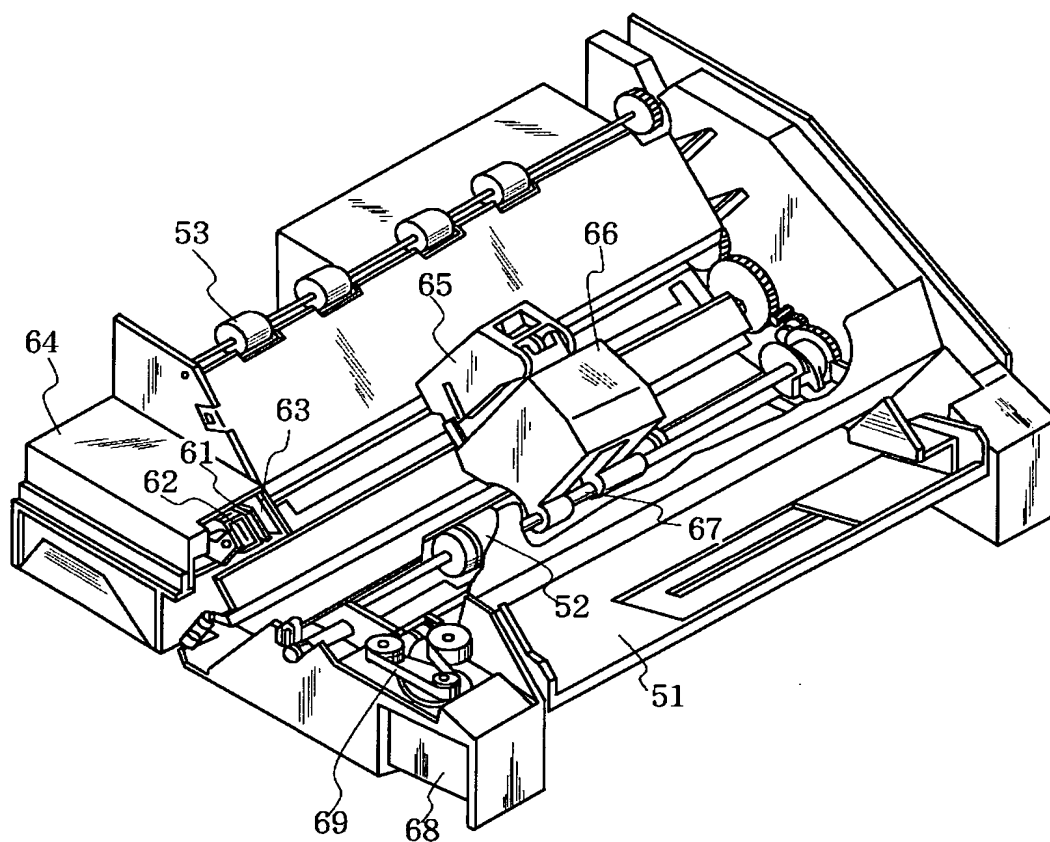


【図 4】

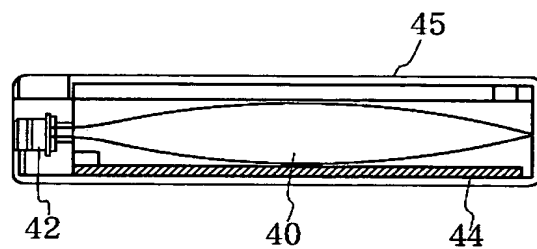




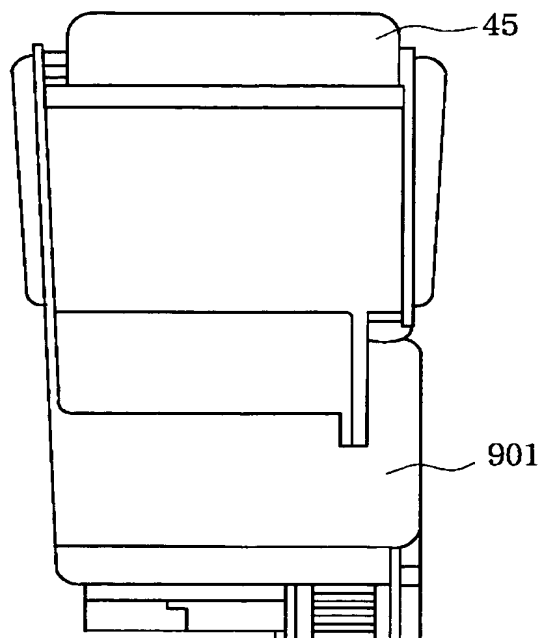
【図 5】



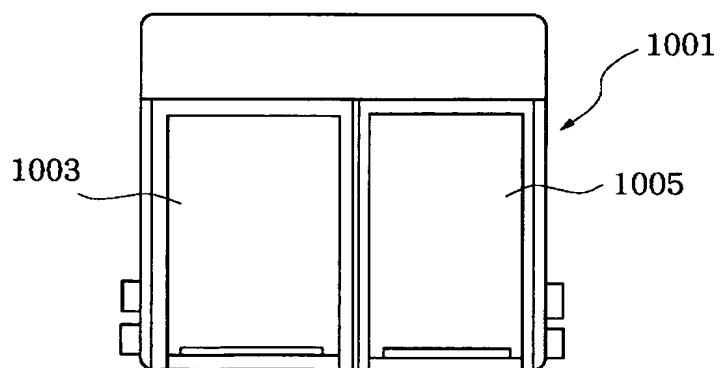
【図 6】



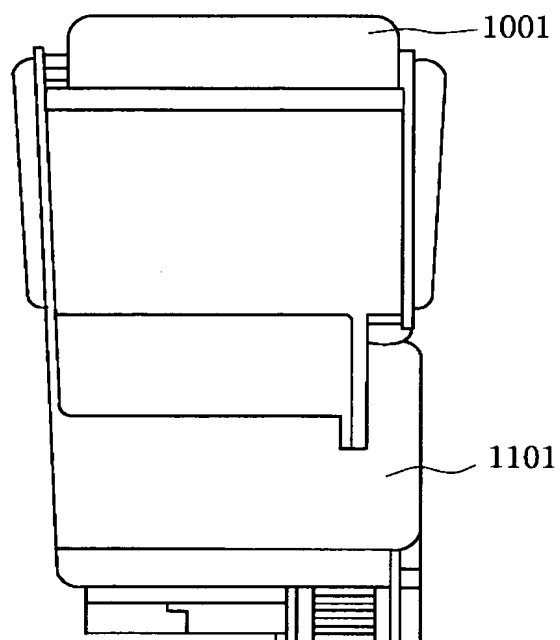
【図 7】



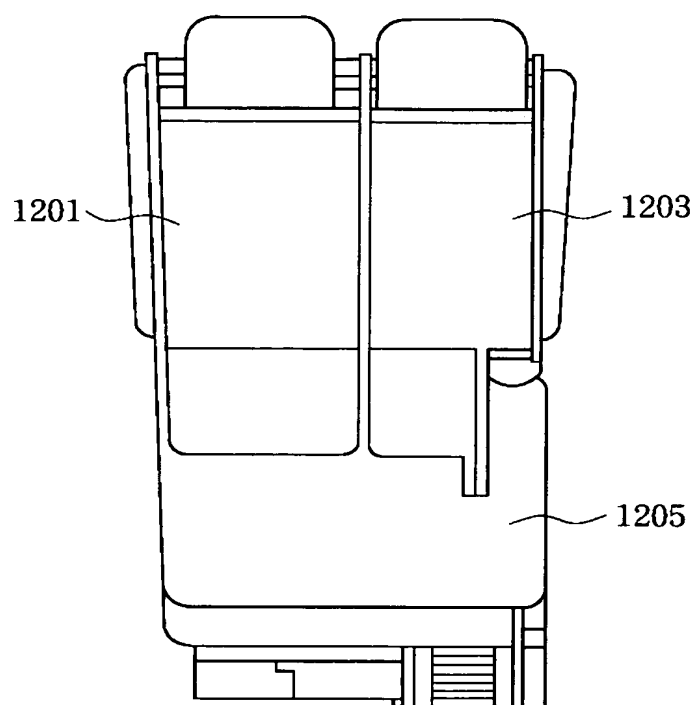
【図 8】



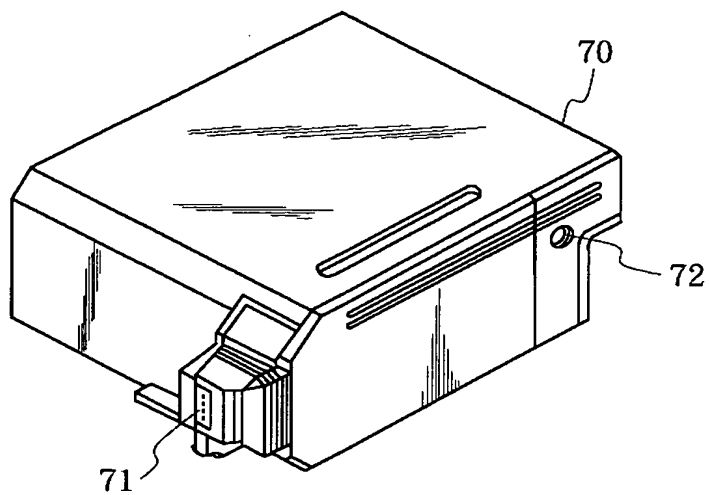
【図 9】



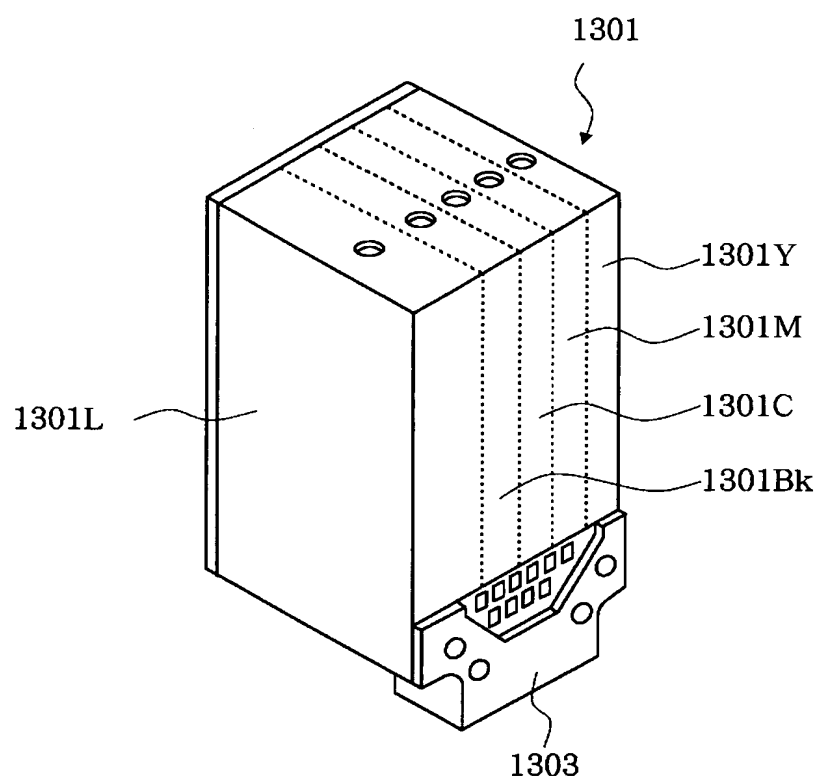
【図 10】



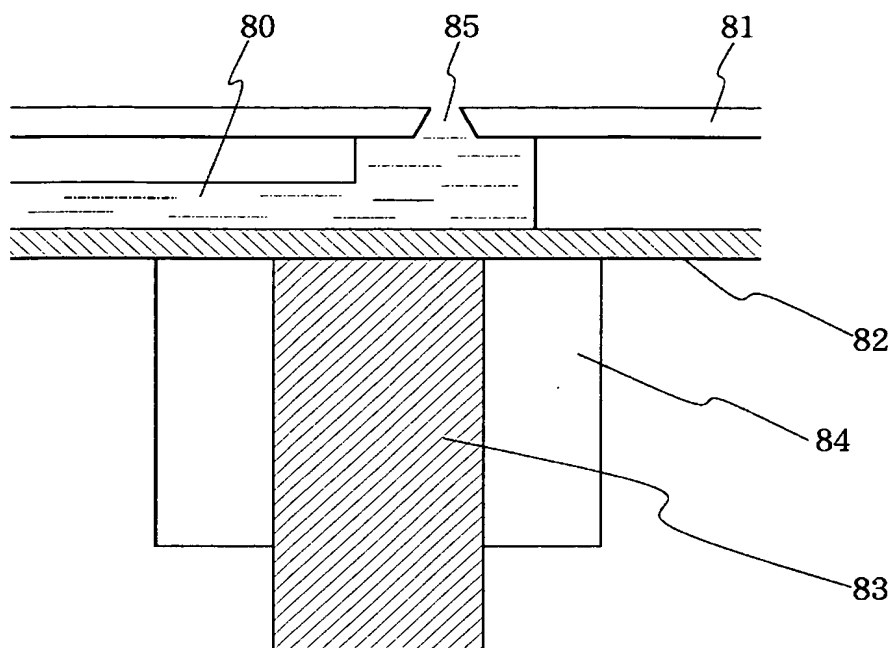
【図 11】



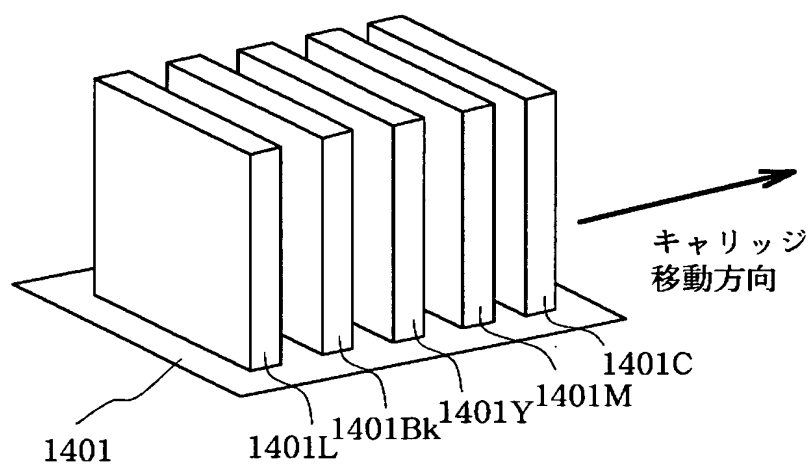
【図 12】



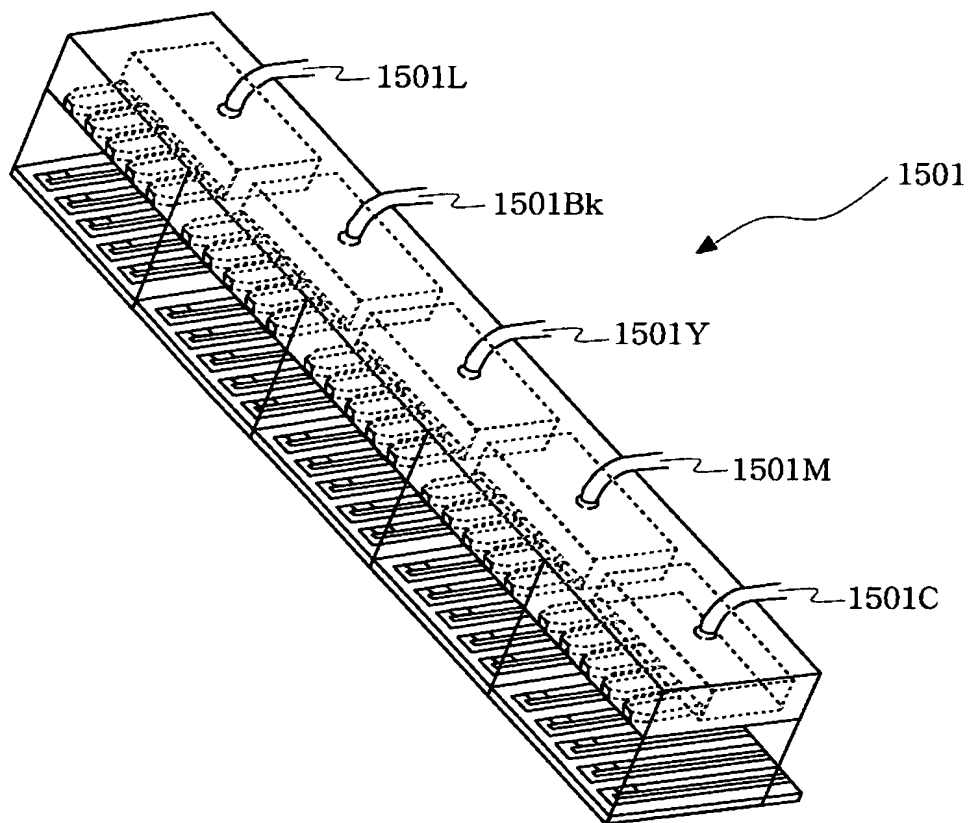
【図 13】



【図 14】

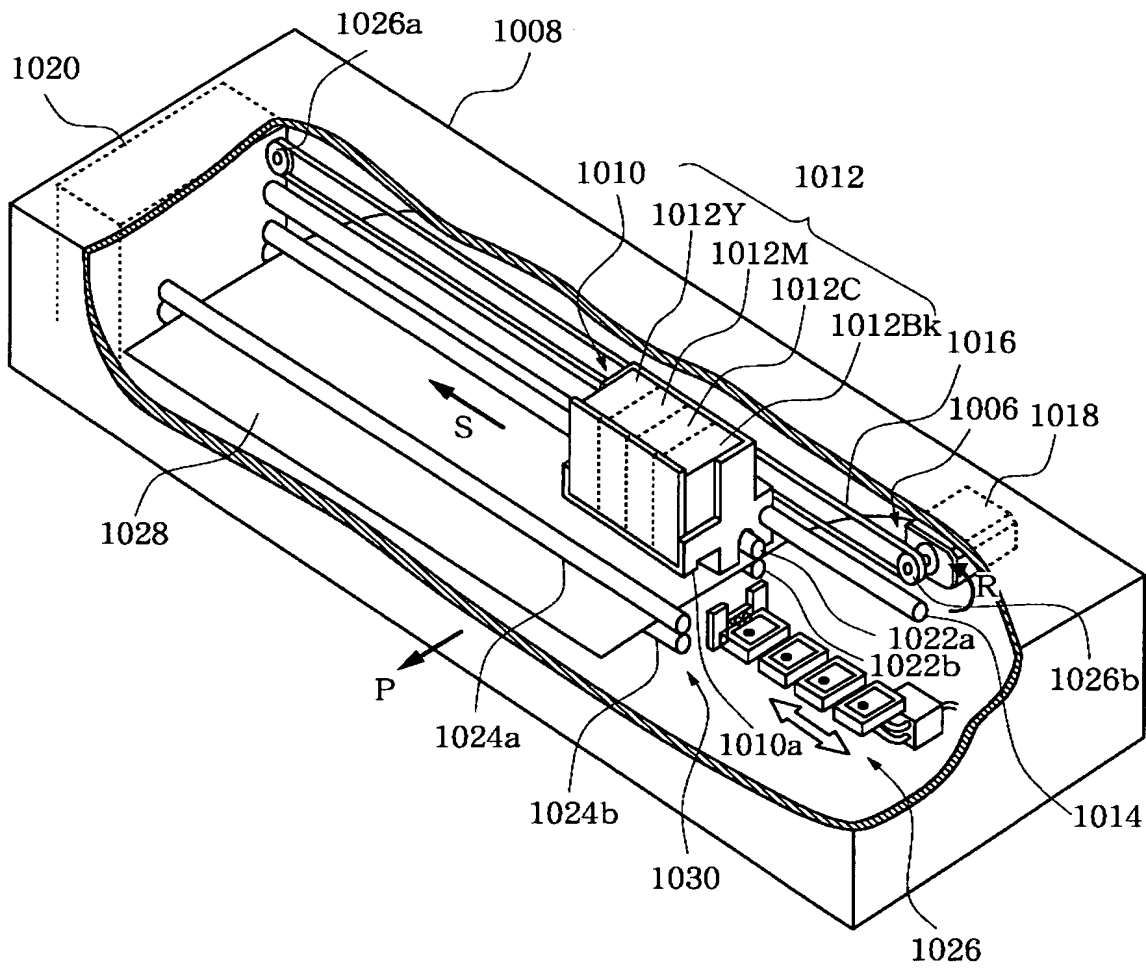


【図 15】

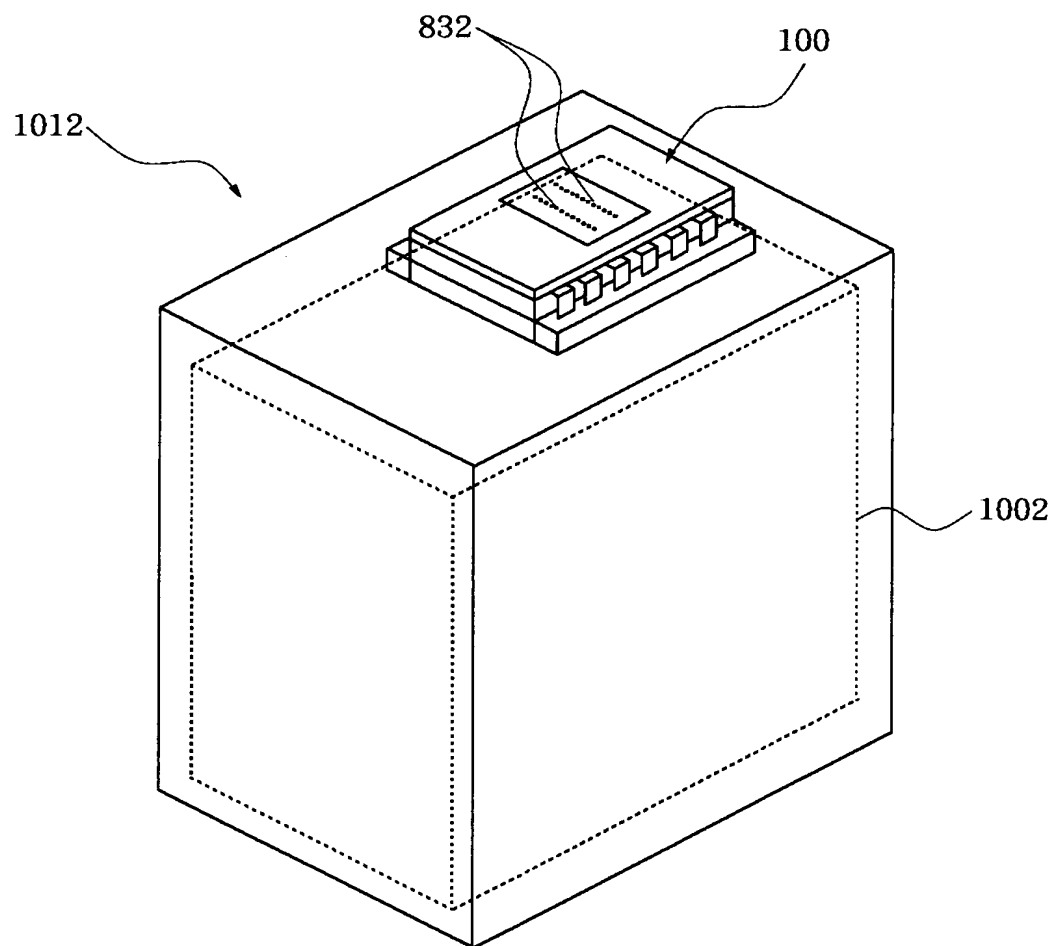




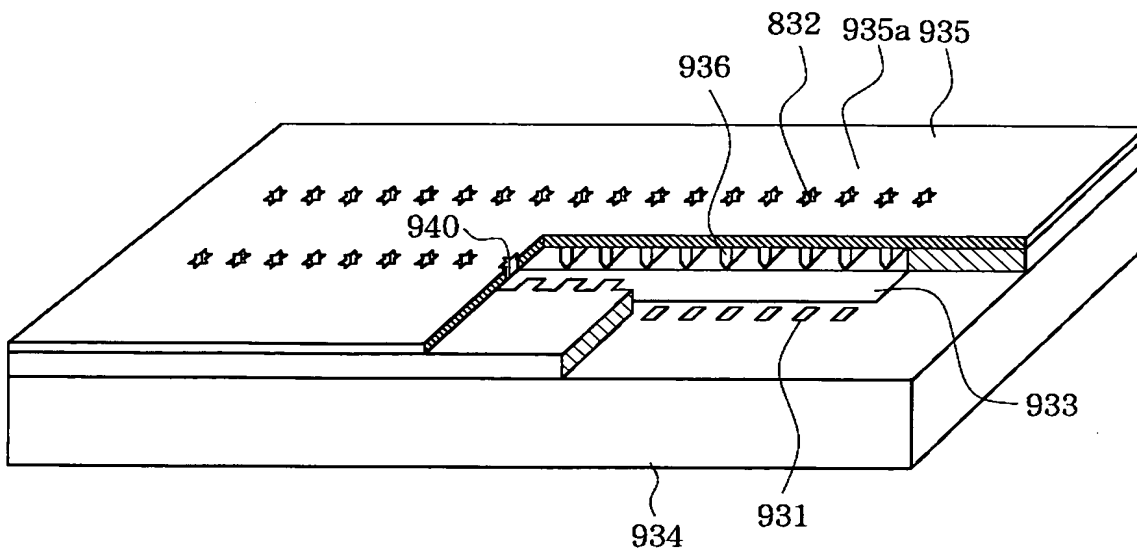
【図 16】



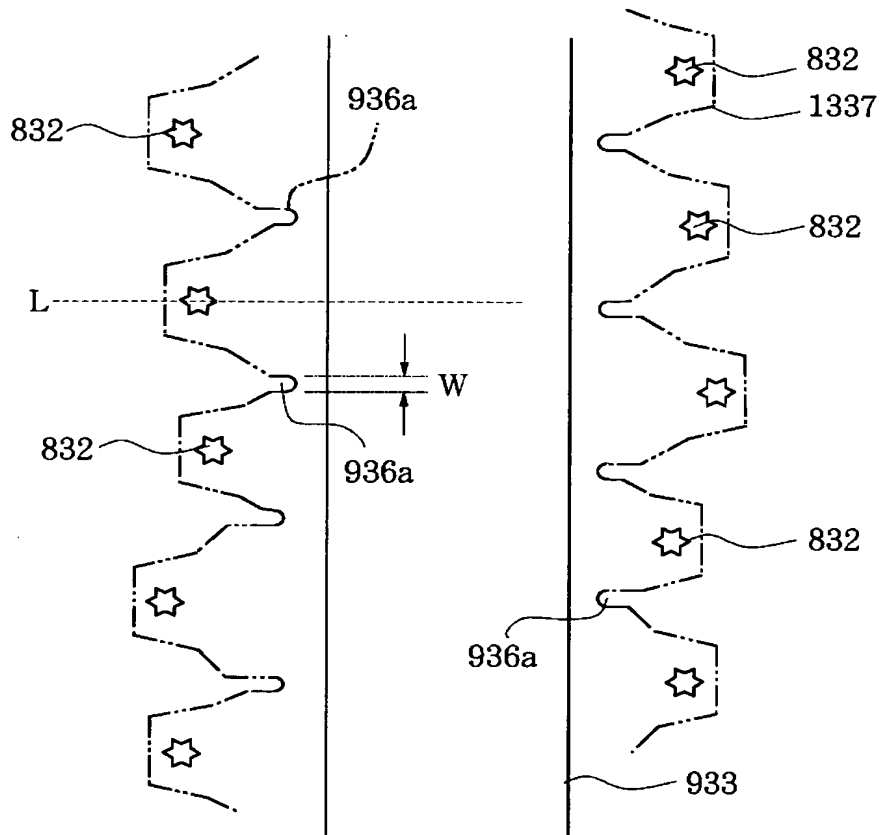
【図 17】



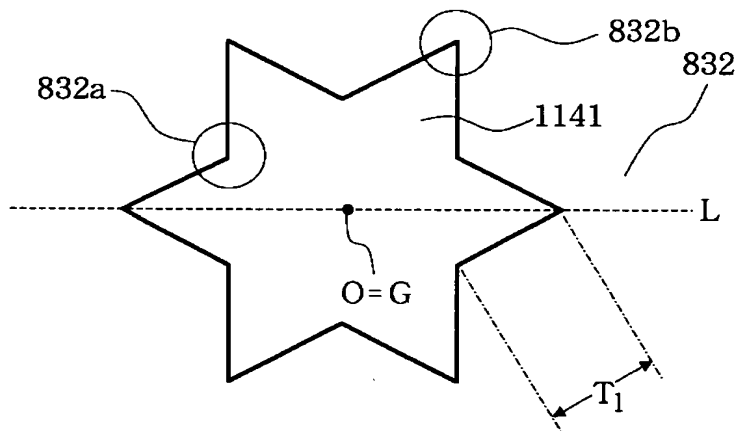
【図 18】



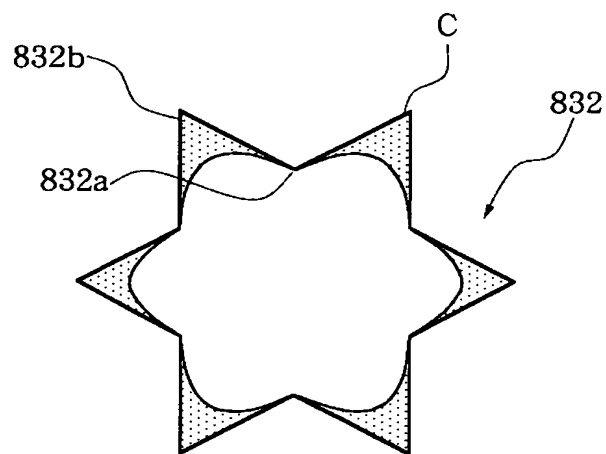
【図 19】



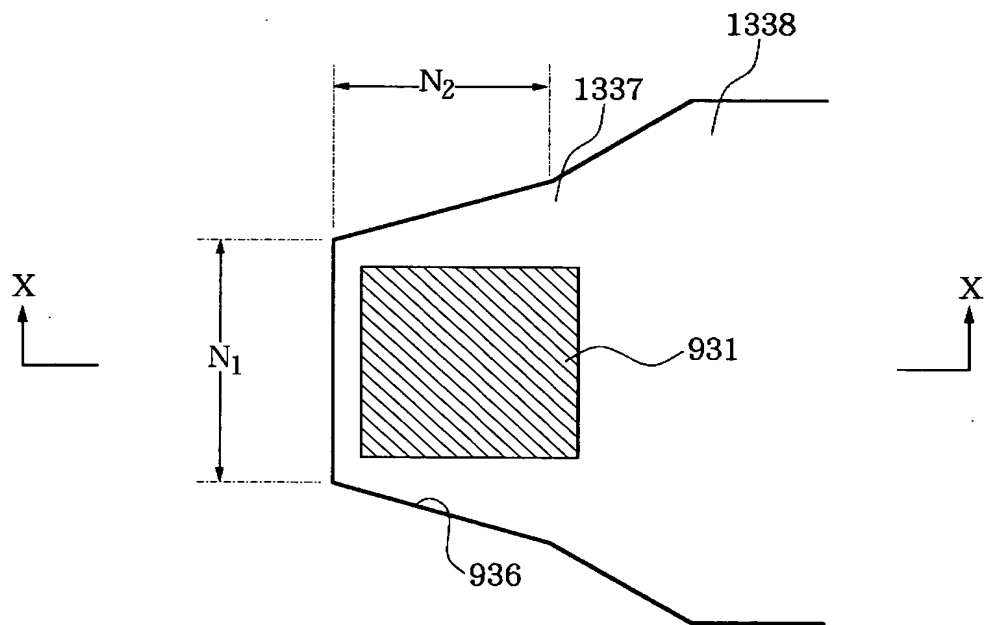
【図 20】



【図 2 1】

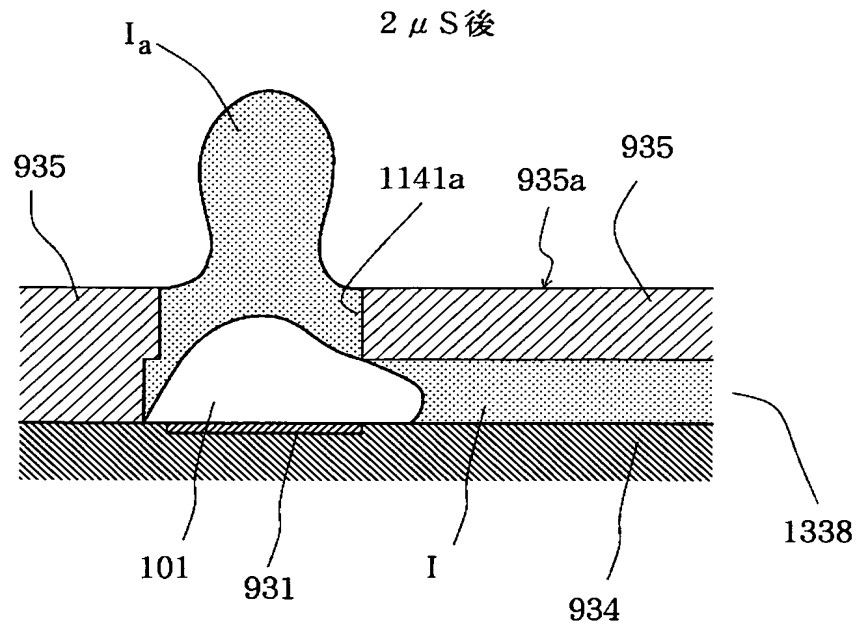


【図 2 2】

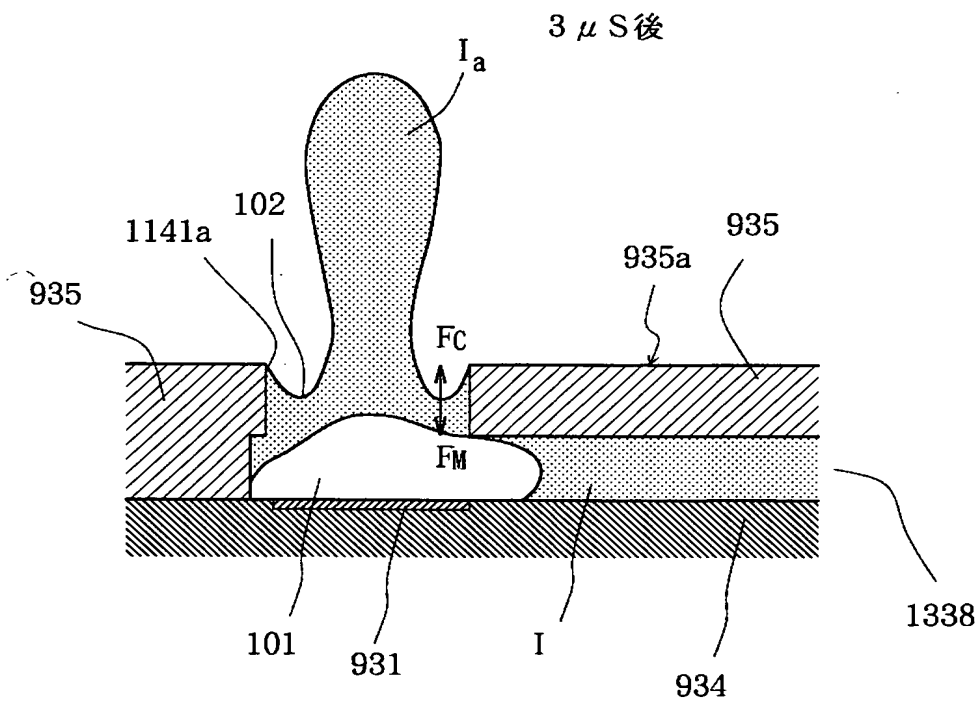




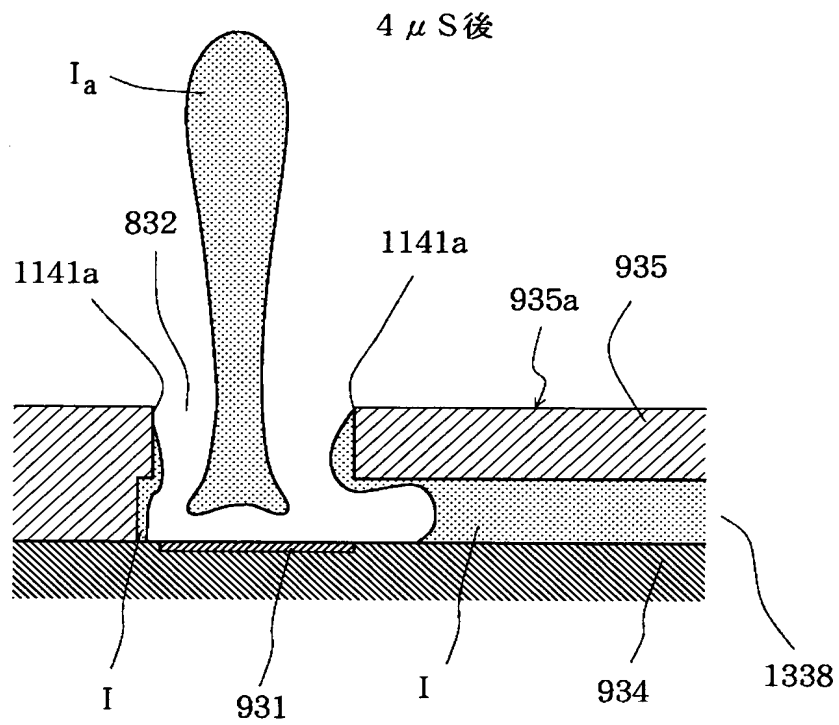
【図 25】



【図 26】

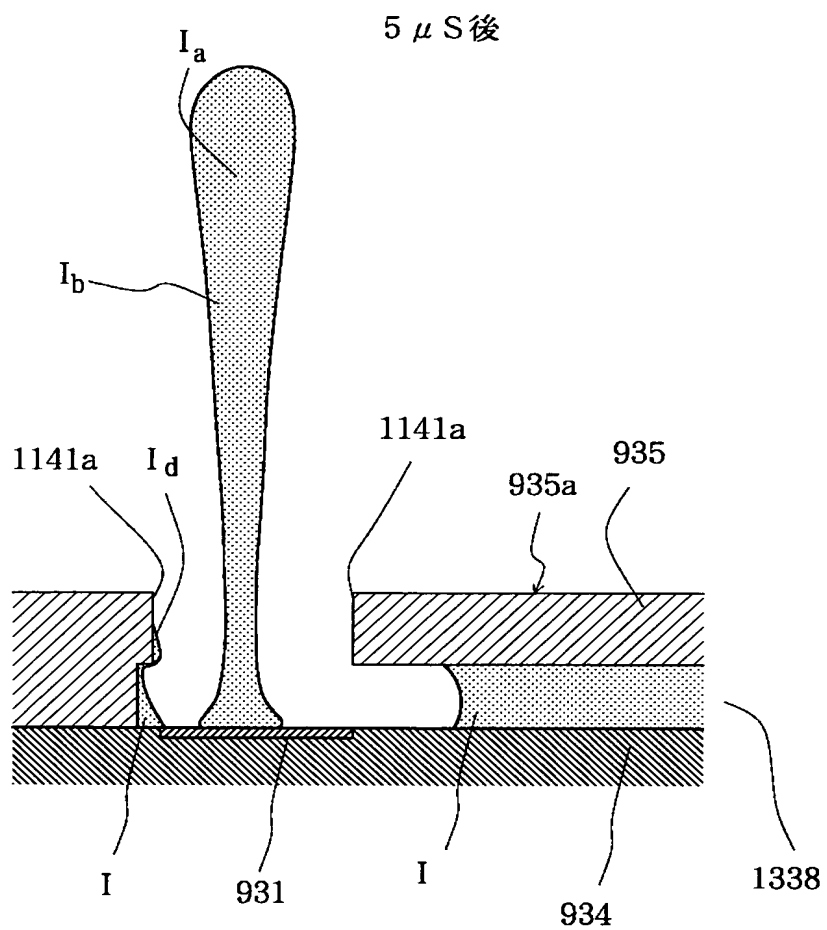


【図 27】

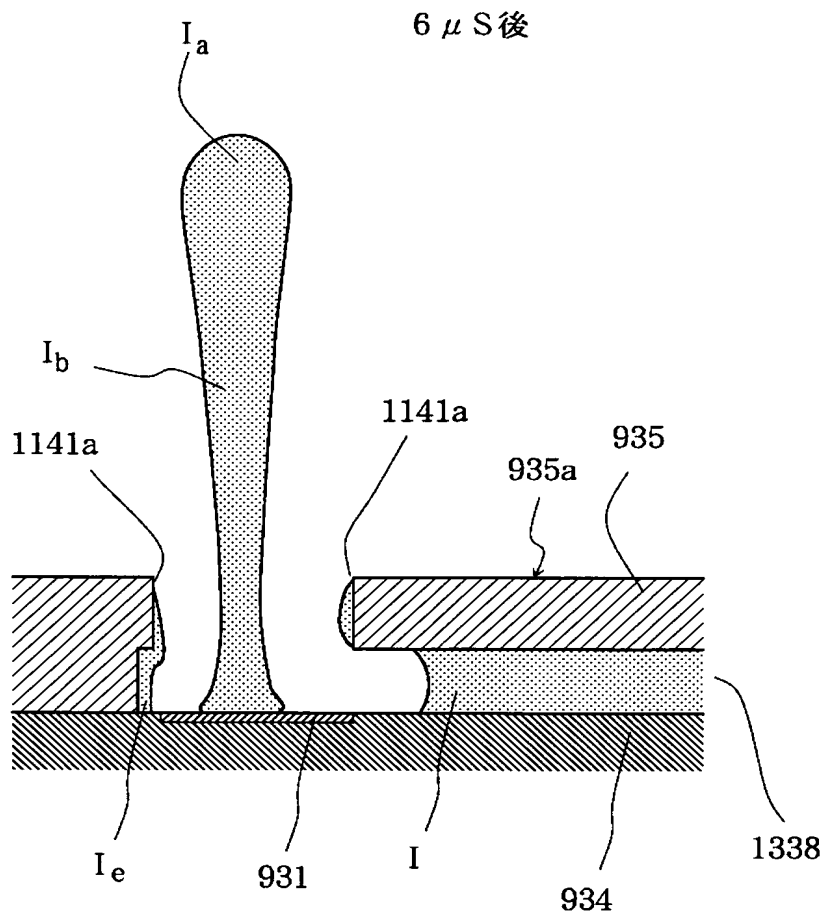




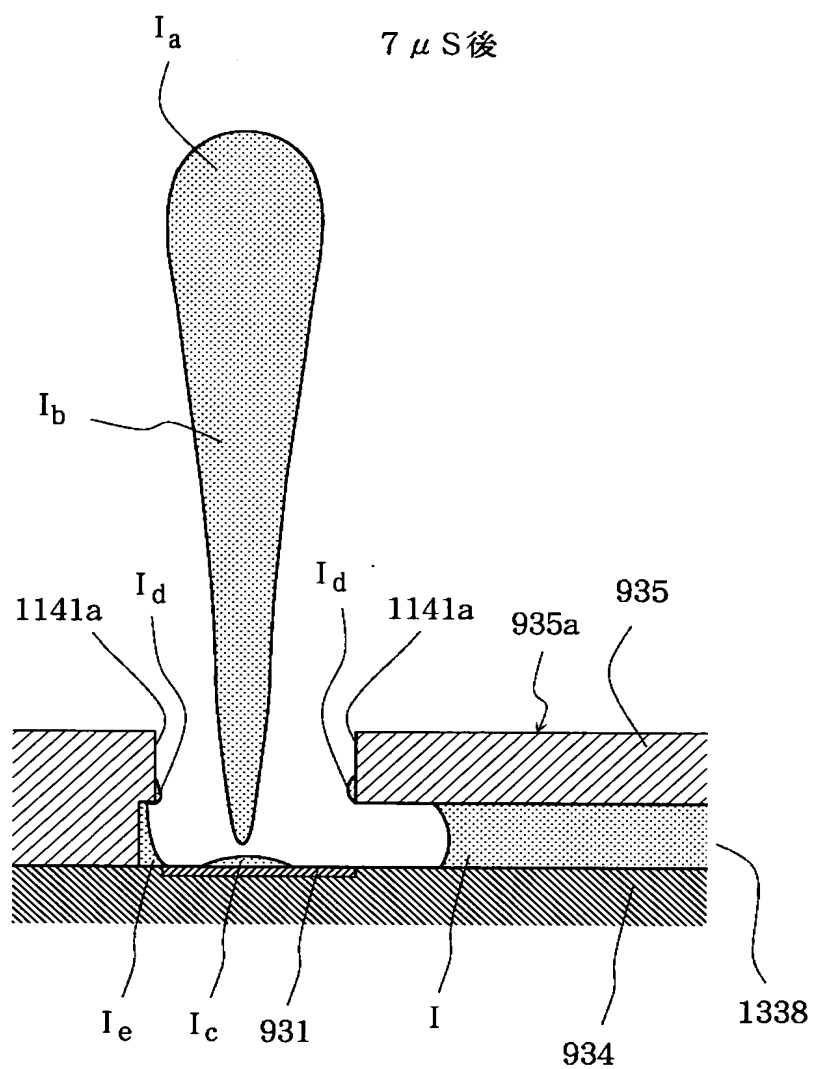
【図 28】



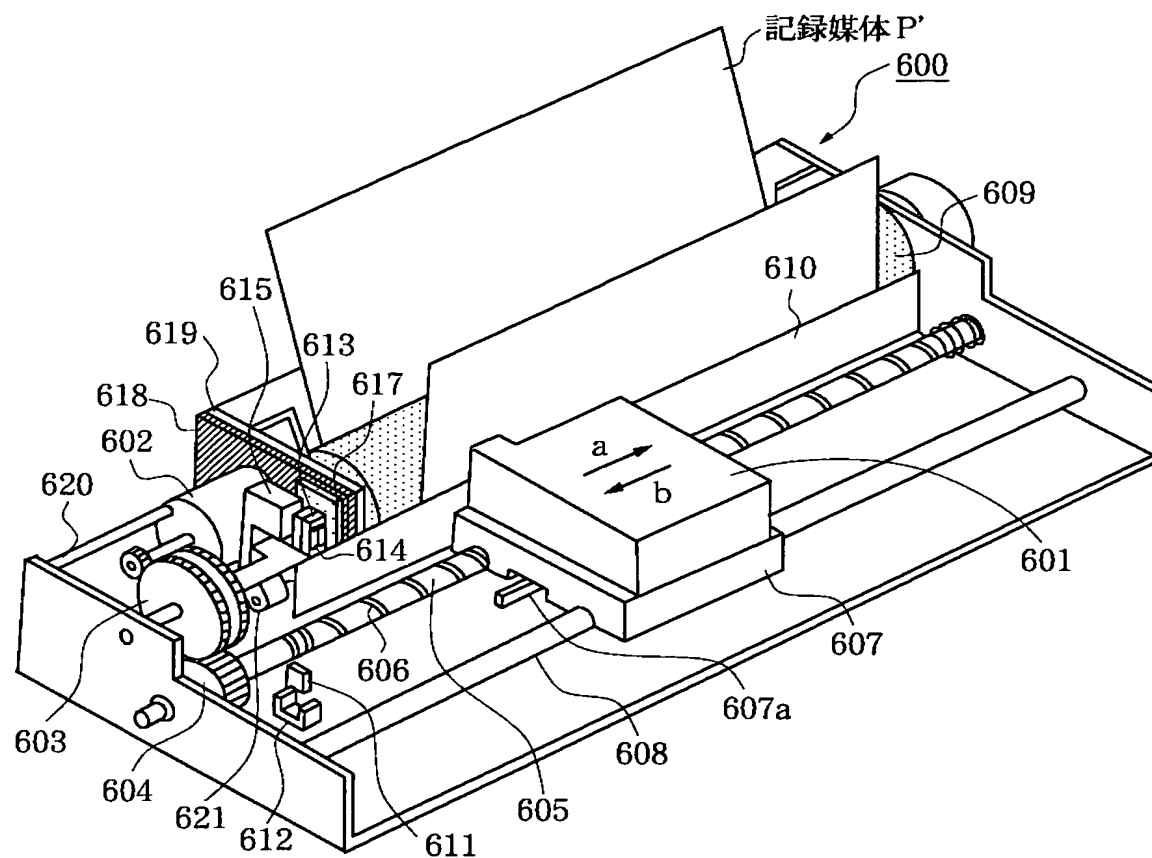
【図 29】



【図 30】



【図 31】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 使用する多価金属の種類によらずに、記録媒体の印字裏面への色材の裏抜けがなく、高品位画像の形成ができ、しかも、経時変化が抑制され、使用する液の安全性、保存性、接液性について問題がなく形成材料の選択の余地が広い反応液、反応液とインクとのセット、及び画像記録方法の提供。

【解決手段】 色材を溶解状態又は分散状態で含んでいるインクと共に画像記録に用いられる、該色材の溶解状態若しくは分散状態を不安定化させる反応液であって、多価金属イオン若しくは多価金属イオンとその塩とを含み、pHが2以上であり、且つpH変化に対する緩衝作用を有していることを特徴とする反応液、反応液とインクとのセット、及び画像記録方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 7 0 7 4 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社